Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

171. BAND, 3. HEFT

MIT 11 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 2. DEZEMBER 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 171 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen

Seite

Pungor, E., und E. É. Zapp, Beiträge zur Hochfrequenztitration des Aluminiums. Mit 7 Textabbildungen 161

Lux, H., T. Niedermaier und K. Petz, Die „Dreiphasentitration" als neues analytisches Hilfsmittel. I. Die Bestimmung kleiner Mengen Silber. Mit 1 Textabbildung 173

Wroński, M., Mercurimetrische Bestimmung von Allylalkohol 177

Khalifa, H., M. Hamdy and A. Soliman, Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium. Estimation of small Amounts of Lanthanum and Analysis of its Binary Mixtures with some other Metals. With 1 Figure in the Text 178

Berger, W., und H. Elvers, Qualitative Kationenanalyse unter Verwendung von Metallindicatoren. II. Mitteilung. Untersuchungen mit Pyridylazonaphthol (PAN) 185

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Eötvös Loránd Universität, Budapest

Beiträge zur Hochfrequenztitration des Aluminiums

Von

E. Pungor und E. É. Zapp

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. April 1959)

Das vergangene Jahrzehnt brachte eine mächtige Entwicklung auf zahlreichen Gebieten der analytischen Chemie mit sich. Besonders beachtenswert sind die Fortschritte auf dem Gebiete der instrumentalen Analyse[4]. Eine der neuesten Methoden ist die Hochfrequenztitration, die in der analytischen Chemie mit gutem Erfolg angewandt werden kann. Es erschienen nacheinander zahlreiche Berichte mit der Beschreibung neuer Hochfrequenzapparate, der charakteristischen Daten dieser Einrichtungen und neuer analytischer Methoden[1].

Die Frequenz der beschriebenen Apparate liegt im allgemeinen zwischen 1—50 MHz, und nur wenige Autoren berichten über Geräte, die bei höheren Frequenzen arbeiten. Einer von uns hat kürzlich ein zur letzten Gruppe gehörendes Titrimeter beschrieben[5], dessen Frequenzbereich, von den Konstanten der Generatorröhre abhängig, zwischen 125 und 130 MHz liegt. Die mit dieser Einrichtung feststellbare charakteristische Kurve (Gitterstrom als Funktion des Logarithmus der Konzentration) ist in der erwähnten Arbeit[5] beschrieben. Mit dem Apparat haben wir einige, vom analytischen bzw. anorganisch-chemischen Standpunkt gleicherweise interessante Probleme untersucht. Über eine dieser Fragen, nämlich über die Titration von Aluminiumlösungen berichtet die vorliegende Arbeit.

Das Verhalten der Lösungen von Aluminiumsalzen den Säuren und Basen gegenüber ist in erster Linie deshalb interessant, weil das Aluminium in einem bestimmten p_H-Bereich Isopolybasen bildet. Weiterhin ist die Frage darüber hinaus aber vom Standpunkt des Analytikers auch deshalb von Interesse, weil die zur Bestimmung des Aluminiums ausgearbeiteten Verfahren im allgemeinen keine vollkommen verläßlichen Ergebnisse liefern.

Vor kurzem befaßten sich Cruse u. Nettesheim[2] mit der Bestimmung des Aluminiums unter Anwendung der Hochfrequenztitration. Es wurde das Aluminium in saurem Medium mit Lauge-Maßlösung titriert und

die Differenz bei den verbrauchten Lösungsmengen, die sich zwischen den theoretisch erwarteten und praktisch ermittelten Werten ergaben, vom Standpunkt gewisser basischer Aluminiumverbindungen erklärt.

Beschreibung der Versuche

Die Untersuchungen wurden mit einem Hochfrequenz-Titrimeter bei einem Frequenzwert von 130 MHz* bei maximaler Empfindlichkeit durchgeführt. Eine Steigerung der Empfindlichkeit konnte durch Kompensation des Gitterstromes, durch Verwendung eines Galvanometers höherer Empfindlichkeit und durch zweckmäßige Wahl des bei der Untersuchung benutzten Gefäßes erreicht werden.

Zu den Versuchen stellten wir nach der Methode von Theobald u. Stern[8] aus 99,99%igem metallischen Aluminium mit dest. Brom 0,1 m Aluminiumbromidlösung her, die dem Verfahren zufolge auch Salzsäure enthielt. Bei der Herstellung der sulfathaltigen Aluminiumlösung wurde von krist. Aluminiumsulfat p.a. [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$] ausgegangen. Die 0,02 m Aluminiumsulfatlösung enthielt auch 0,02 m Schwefelsäure, während der 0,04 m Aluminiumsulfatlösung kein Säureüberschuß zugegeben wurde.

Alle drei Stammlösungen wurden einerseits gravimetrisch durch Messung des nach der Hydrolyse von Aluminiumsalz mit Thiosulfat abgeschiedenen und zu Al_2O_3 ausgeglühten Niederschlages, andererseits titrimetrisch nach der Methode von Flaschka[3] mit ÄDTA kontrolliert. Dieses Verfahren, bei dem die Aluminiumlösung mit überschüssigem ÄDTA gekocht und der Überschuß des Reagenses in Gegenwart von 3,3′-Dimethylnaphthidin als Redox-Indicator mit Zinkmaßlösung zurücktitriert wird, erwies sich als sehr gut verwendbar.

Wir benutzten als Maßlösungen carbonatfreie Natronlauge und Bariumhydroxydlösung sowie der Reihe nach Ammoniumhydroxyd-, Triäthylamin- und Essigsäurelösungen. Das Bariumhydroxyd wurde in ausgekochtem dest. Wasser gelöst und in einer automatischen Bürette carbonatfrei gelagert. Die Konzentration der Maßlösungen war 0,1 n, ihre genaue Einstellung erfolgte mit Salzsäure. Im Falle der Verwendung von Bariumhydroxyd wurde die Titration nach einem Vorschlag von Schulek unter einer Pentanschicht durchgeführt**. Die Faktoren der einzelnen, Lösungen wurden auf visuellem Wege unter Anwendung von Farbstoffindicatoren, sowie auch mit der Hochfrequenzmethode bestimmt.

Zu den einzelnen Titrationen wurden gemessene Mengen der Stammlösungen im Falle des Bariumhydroxyds mit ausgekochtem, in den übrigen Fällen mit gewöhnlichem dest. Wasser auf 130 ml ergänzt. Die Aluminiumkonzentrationen lagen am Anfang der Titrationen zwischen $8 \cdot 10^{-5}$ bis 10^{-2} Ionengewicht/L.

Ergebnisse der Experimente

Im Laufe der Untersuchungen reproduzierten wir die Ergebnisse von Cruse u. Nettesheim[2] und führten dann Experimente auch mit niedrigeren Aluminiumkonzentrationen durch. Die Versuchsergebnisse sind außer in Tabellen, auch in Abbildungen wiedergegeben. Die Abb. 1 u. 3 zeigen die bei der Titration des Aluminiumbromids bzw. Aluminium-

---

* Das benutzte Gerät: „High Frequency Titrimeter, System Dr. Pungor", hergestellt durch Meovill, Budapest, Ungarn.

** Eine Veröffentlichung hierüber erscheint demnächst.

sulfats mit Natronlauge, Abb. 2 die bei der Titration des Aluminiumsulfats mit Bariumhydroxydlösung erhaltenen Kurventypen (die Titrationskurve des Aluminiumbromids mit Bariumhydroxydlösung zeigt denselben Charakter wie die Kurve mit Natronlauge, weshalb auf ihre Wiedergabe verzichtet wird).

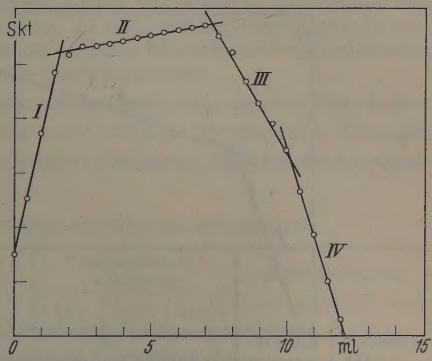


Abb. 1. Kurventyp der Titration von Aluminiumbromid mit Natriumhydroxyd- bzw. Bariumhydroxyd-Maßlösung

Die Ergebnisse gestatten die Schlußfolgerung, daß es nicht zweckmäßig ist, die sich während der Bestimmung bildende und als schwache Säure reagierende Aluminium-Isopolybase konduktometrisch mit einer starken Base zu titrieren. Schwache Säuren und schwache Basen müssen ja mit schwachen Basen bzw. Säuren titriert werden, wenn bei der konduktometrischen Methode oder bei der Hochfrequenztitration gut auswertbare Titrationskurven erhalten werden sollen. Wir versuchten also zunächst, die saure Aluminiumsalzlösung mit

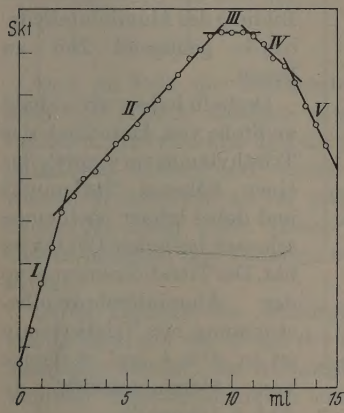


Abb. 2
Kurventyp der Titration von Aluminiumsulfat mit Bariumhydroxyd-Maßlösung

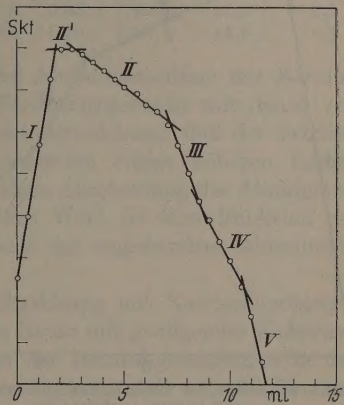


Abb. 3
Kurventyp der Titration von Aluminiumsulfat mit Natriumhydroxyd-Maßlösung

Ammoniak als schwacher Base zu titrieren. Von uns früher durchgeführte Tensionsuntersuchungen*, sowie von Schulek, Burger u. Fehér[6] durch-

* Publikation hierüber erscheint demnächst.

geführte analytische Messungen haben bewiesen, daß die Bestimmung von Säuren mit Ammoniak erfolgreich durchgeführt werden kann. Bei den Hochfrequenz-Messungen zeigt sich jedoch, daß aus dem offenen

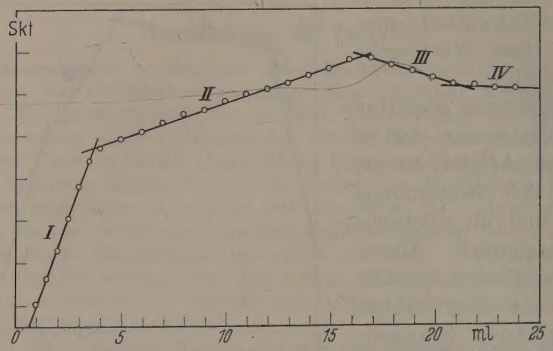


Abb. 4. Kurventyp der Titration von Aluminiumbromid mit Triäthylamin-Maßlösung

System beim ständigen Rühren bedeutende Ammoniakmengen in die Atmosphäre entweichen und hierdurch beachtliche Fehler bei den Bestimmungen entstehen können. Man muß ja langsam titrieren, um der Bildung der Isopolybase bzw. bei weiterer Basezugabe der Bildung des Aluminiumhydroxyds genügend Zeit zu lassen.

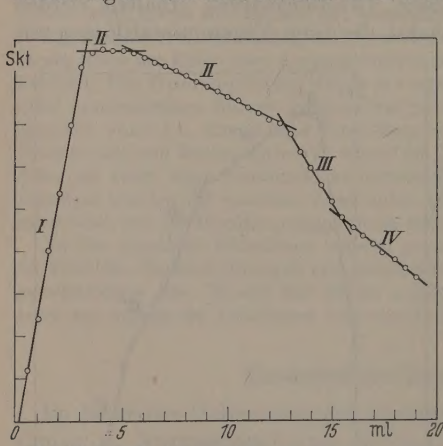


Abb. 5. Kurventyp der Titration von Aluminiumsulfat mit Triäthylamin-Maßlösung

Deshalb haben wir alsbald an Stelle von Ammoniak das Triäthylamin verwendet, das einen höheren Siedepunkt und dabei immer noch einen schwach basischen Charakter hat. Der Titrationskurventyp der Aluminiumbromidbestimmung mit Triäthylamin ist in Abb. 4 und derjenige von Aluminiumsulfat in Abb. 5 dargestellt.

Auswertung der Ergebnisse

Die Numerierung der Tabellen richtet sich nach der der Abbildungen. Dementsprechend enthält Tab. 1 die Ergebnisse der Titration des Aluminiumbromids mit Bariumhydroxyd oder Natriumhydroxyd, Tab. 2 die des Aluminiumsulfats mit Bariumhydroxyd und Tab. 3 die desselben Salzes mit Natriumhydroxyd. In den

Tab. 4 u. 5 sind die Ergebnisse der Titration des Aluminiumbromids bzw. Aluminiumsulfats mit Triäthylamin zusammengefaßt. In den Tabellen sind wie bei CRUSE u. NETTESHEIM[2] die Brechungspunkte durch über die einzelnen Kurvenabschnitte gesetzte römische Ziffern markiert. Außerdem sind auch die der Bildung der wichtigeren Aluminiumverbindungen entsprechenden, theoretisch zu erwartenden Verbrauchswerte der Maßlösungen angeführt. In einer weiteren Rubrik sind die zwischen den theoretischen Werten und den einzelnen Brechungspunkten bestehenden relativen prozentuellen Abweichungen zusammengestellt.

Bei der Titration von Aluminiumbromid mit einer starken Base haben wir ähnliche Ergebnisse erhalten wie CRUSE u. NETTESHEIM. Dies gilt auch für die von uns berücksichtigten niedrigen Aluminiumkonzentrationen (siehe Tab. 1).

Tabelle 1. *Titrationsergebnisse der Aluminiumbromidlösung*

Al Einwaage mg	0,1 n Maßlösung aus	Theoretischer Endpunkt mit 0,1 n Lauge ml bei		Schnittpunkte der Kurventeile			Differenz Δ% von	
				I/II	II/III	III/IV		
		$Al(OH)_3$	$[Al(OH)_4]^-$	ml 0,1 n Laugemaßlösung			$Al(OH)_3$	$[Al(OH)_4]^-$
2,7	NaOH	3,00	4,00	1,00	2,62	3,70	−12,7	+7,0
				0,94	2,67	3,74	−11,0	+6,0
5,4	NaOH	6,00	8,00	1,55	5,30	8,14	−11,7	+1,7
				1,55	5,40	8,09	−10,0	+1,3
5,4	$Ba(OH)_2$	6,00	8,00	1,74	5,14	7,45	−14,3	−6,9
				1,74	5,20	7,68	−13,3	−4,0
				1,74	5,33	7,80	−11,2	−2,5
				1,68	5,30	7,50	−11,7	−6,3

Auch im Falle der Bestimmung des Aluminiumsulfats mit Bariumhydroxyd (Tab. 2) stimmen unsere Versuchsergebnisse mit denen von CRUSE u. NETTESHEIM überein mit der Abweichung, daß der Schnittpunkt des dritten und vierten Kurventeiles einem höheren Laugeverbrauch entspricht als zur vollständigen Abscheidung des Aluminiumhydroxyds nötig wäre. Dieser positive Wert ist eine Funktion der Geschwindigkeit der Titration und auch der angewandten Aluminiummenge.

Durch Titration der Aluminiumsulfatlösung mit Natriumhydroxydlösung kann nur die Menge der freien Säure mit genügender Sicherheit bestimmt werden; die Abweichungen der Richtungstangenten in den weiteren Brechungspunkten sind derart gering, daß sich die Konzentration einer Aluminiumlösung unbekannter Zusammensetzung nicht zuverlässig bestimmen läßt.

Bei der Titration von Aluminiumsulfatlösung mit starker Base erscheint der Schnittpunkt im Laufe der Isopolybasenbildung, wie auch CRUSE u. NETTESHEIM festgestellt haben, bei einem anderen Aluminium-Anionverhältnis als bei der Titration von Aluminiumhaloidlösung. Die

sich abscheidende Isopolybase enthält also das in der Lösung vorhandene Anion neben den Hydroxyl- und Wasserliganden jeweils in einer anderen Proportion. Eine eingehende Untersuchung dieser, auch mit der Bildung fester Phasen zusammenhängenden Frage möchten wir uns vorbehalten.

Tabelle 2. *Ergebnisse der Titration von Aluminiumsulfatlösungen mit Bariumhydroxyd-Maßlösung*

Al Einwaage mg	Theoretischer Endpunkt mit 0,1 n $Ba(OH)_2$-Lösung ml bei		Schnittpunkte der Kurventeile				Differenz Δ% von		
							$Al(OH)_3$ berechnet aus dem Schnittpunkt		$[Al(OH)_4]^-$
	$Al(OH)_3$	$[Al(OH)_4]^-$	I/II	II/III	III/IV	IV/V	II/III	III/IV	
	ml 0,1 n Bariumhydroxyd-Maßlösung								
4,54*	5,04	6,72		4,10	5,32	6,40	−18,6	+5,6	−4,8
				4,10	5,48	6,58	−18,6	+8,7	−1,8
				10,10	13,38	16,28	−19,8	+6,2	−3,2
				10,18	13,20	16,28	−19,2	+4,8	−3,2
				10,02	13,15	16,20	−20,5	+4,4	−3,6
11,30*	12,60	16,80		10,08	13,10	16,16	−20,0	+4,0	−3,8
				9,99	12,40	16,50	−20,7	+1,6	−1,8
				9,99	12,45	16,60	−20,7	+1,2	−1,2
				10,18	12,60	16,60	−19,2	0	−1,2
5,73	6,37	8,5	1,59	5,55	7,05	8,47	−12,9	+10,7	−0,3
			1,52	5,40	6,85	8,42	−15,2	+7,9	−0,9

* Die Lösung enthielt keinen Säureüberschuß.

Tabelle 3. *Ergebnisse der Titration von Aluminiumsulfatlösungen mit Natriumhydroxyd-Maßlösung*

Al Einwaage mg	Theoretischer Endpunkt mit 0,1 n Natronlauge ml bei		Schnittpunkte der Kurventeile				Differenz Δ% von		
							$Al(OH)_3$ berechnet aus dem Schnittpunkt		$[Al(OH)_4]^-$
	$Al(OH)_3$	$[Al(OH)_4]^-$	I/II	II/III	III/IV	IV/V	II/III	III/IV	
	ml 0,1 n Natronlauge								
5,73	6,37	8,5	1,56	5,45	6,60	8,80	−14,5	+3,6	+3,5
			1,73	5,50	6,90	8,35	−13,6	+8,3	−1,6
11,3*	12,60	16,80		10,50	13,0	16,90	−16,7	+3,1	+0,6

* Die Lösung enthielt keinen Säureüberschuß.

Der Brechungspunkt, der der vollständigen Abscheidung des Aluminiumhydroxyds entspricht, zeigt bei der Titration von Aluminiumsulfatlösung mit einer starken Base stets eine positive Abweichung gegenüber dem theoretischen Wert. Um die Ursache der positiven Abweichung festzustellen, haben wir die Titration auch in Gegenwart eines Kations untersucht, dessen Hydroxyd in Laugenüberschuß unlöslich ist. Als geeignetes Kation wurde das Eisen gewählt. Es zeigte sich, daß auch bei der Titration des dreiwertigen Eisens etwas mehr Lauge verbraucht

wird als zur Abscheidung des Eisenhydroxyds notwendig ist. Der Mehrverbrauch dient zur Sättigung der Oberfläche des Eisenhydroxydniederschlages mit Hydroxylionen. Man kann schließen, daß das gleiche — mutatis mutandis — auch für Aluminiumhydroxyd gilt.

Tabelle 4. *Ergebnisse der Titration von Aluminiumbromidlösung mit Triäthylamin-Maßlösung*

Al Einwaage mg	Theoretischer Endpunkt ml 0,1 n Triäthylamin $Al(OH)_3$	Schnittpunkte der Kurventeile		Differenz Δ%
		I/II	III/IV	
		ml 0,1 n Triäthylamin		
5,4	6,00	1,75	6,6	+ 1,0
10,8	12,00	3,09	11,50	— 4,0
13,5	15,00	3,90	14,20	— 5,3
		3,70	14,28	— 4,8

Tabelle 5. *Ergebnisse der Titration von Aluminiumsulfatlösung mit Triäthylamin-Maßlösung*

Al Einwaage mg	Theoretischer Endpunkt ml 0,1 n Triäthylamin $Al(OH)_3$	Schnittpunkte der Kurventeile		Differenz Δ%
		I/II	III/IV	
		ml 0,1 n Triäthylamin		
		0,85	2,72	+ 6,7
		0,82	2,56	+ 0,4
2,39	2,55	0,80	2,78	+ 9,0
		0,86	2,46	— 3,5
		0,80	2,78	+ 9,0
4,58	5,10	1,20	5,56	+ 7,8
		1,60	6,35	— 0,5
		1,67	6,10	— 4,4
5,73	6,38	1,65	6,53	+ 2,3
		1,60	6,43	+ 0,8
		1,40	6,58	+ 3,0
6,88	7,65	1,90	7,36	— 3,9
9,17	10,20	2,50	9,94	— 2,6
		3,10	12,48	— 2,1
		3,05	12,54	— 1,6
11,5	12,75	3,10	12,50	— 1,9
		3,15	12,70	— 0,4
		3,10	12,50	— 1,9
13,7	15,30	3,65	15,22	— 0,5
		4,90	18,65	— 2,4
17,2	19,12	4,70	18,85	— 1,4
			12,90	+ 2,4
11,3*	12,60		12,65	+ 0,4
			12,90	+ 2,4

* Die Lösung enthielt keinen Säureüberschuß.

Setzt man die Titration bis zur Vervollständigung der Aluminatbildung fort, liegen die Meßergebnisse im allgemeinen innerhalb der bei betriebsmäßigen Analysen zulässigen Fehlergrenzen. Bezüglich der Auswertbarkeit ist jedoch die Änderung der Richtungstangente im letzten Abschnitt der Titrationskurven nicht besonders vorteilhaft. Bei den Titrationen mit der schwachen Base Triäthylamin kann nur eine partielle Aluminatbildung in Abhängigkeit vom angewandten Triäthylaminüberschuß erwartet werden; man sollte also den die Ausscheidung des Aluminiumhydroxyds anzeigenden Schnittpunkt bei den Messungen verwerten können. Wie aus Abb. 4 u. 5 ersichtlich ist, verläuft aber die Kurve nach Abscheidung des Aluminiumhydroxyds infolge der Aluminatbildung nicht horizontal sondern zeigt eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit an.

Der bei starken Basen beobachtete Mehrverbrauch an Lauge tritt bei Anwendung von Triäthylamin nicht auf, da die nach dem Endpunkt eintretende Adsorption bei dem als schwacher Elektrolyt reagierenden Triäthylamin auf der Kurve keine merkbaren Veränderungen zustandebringt. Unsere Annahme, daß man das Titrationsende beim Arbeiten mit Triäthylamin mit größerer Sicherheit würde feststellen können als bei der Titration mit starken Basen, bestätigte sich nicht. Ein Mangel der Arbeitsweise ist auch die viel zu lange Titrationsdauer, da viele Messungspunkte bestimmt werden müssen. Wir waren daher bestrebt ein Verfahren auszuarbeiten, das bei hinreichender Genauigkeit auch genügend schnell ausgeführt werden kann. Dieses Verfahren ist nachstehend beschrieben.

Verfahren zur schnellen Bestimmung des Aluminiumgehalts mit Hochfrequenztitration

Bei dem zu beschreibenden Verfahren geht man von sauren aluminiumhaltigen Lösungen aus. Basische Lösungen werden zunächst angesäuert. Der sauren Lösung wird mehr Laugemaßlösung zugegeben, als zur Aluminatbildung erforderlich ist, die Rücktitration des Laugenüberschusses wird bei der Aluminat-Äquivalenz beendet. Würde man die Titration bis zur Abscheidung des Aluminiumhydroxyds fortsetzen, so würde die OH^--Adsorption an der Oberfläche des Niederschlages die Ergebnisse verfälschen. Die Rücktitration muß mit einer schwachen Säure durchgeführt werden. Wendet man Essigsäure als schwache Säure an, so scheidet sich am Endpunkt der Rücktitration das Aluminiumhydroxyd nicht aus. Zur Titration der sauren Aluminiumlösung sind den obigen Ausführungen gemäß Natrium- und Bariumhydroxydlösung grundsätzlich gleich gut verwendbar. Bei Verwendung von Natronlauge erscheinen aber bei der Rücktitration des Laugenüberschusses zwei Brechungspunkte, der eine ist durch die freie Lauge, der andere durch

das stets vorhandene Natriumcarbonat verursacht. Deshalb ist das Bariumhydroxyd vorzuziehen.

Im ersten Abschnitt der Titrationen mit Bariumhydroxydlösung wird der Säureüberschuß gemessen. Die Titrationskurven (Abb. 6 u. 7) haben verschiedenen Charakter, je nachdem die Lösung Sulfationen oder nur Haloide enthält. In Gegenwart von Sulfationen steigt die Kurve nämlich nach der Titration des Säureüberschusses als Folge der Isopolybase- und Bariumsulfatbildung weiter an, d. h. die Leitfähigkeit der Lösung nimmt weiter ab.

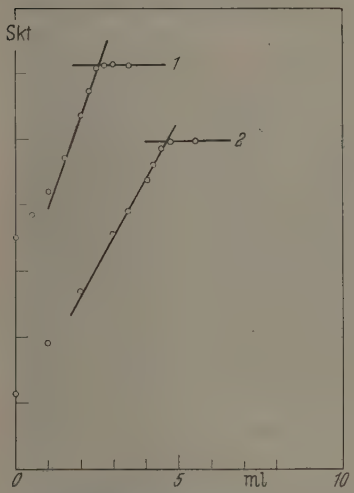


Abb. 6. Titrationskurven im Falle der Aluminiumbromidbestimmung. *1* Titration der Acidität mit Bariumhydroxyd-Maßlösung. *2* Zurückmessung des Bariumhydroxyd-Überschusses mit Essigsäure

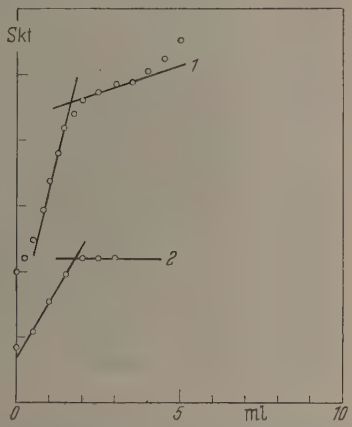


Abb. 7. Titrationskurven im Falle der Aluminiumsulfatbestimmung. *1* Titration der Acidität mit Bariumhydroxyd-Maßlösung. *2* Zurückmessung des Bariumhydroxyd-Überschusses mit Essigsäure

Sulfatlösungen müssen in diesem Abschnitt langsam titriert werden, um die Bildung von Kristallisationskeimen des Bariumsulfatniederschlages auch in Gegenwart größerer Mengen von Elektrolyten zu begünstigen. Sowohl im Falle der Aluminiumhaloide als auch in dem des Aluminiumsulfats kann nach 2—3 Ablesungen am horizontalen, bzw. schwach ansteigenden Abschnitt der Kurve die Zugabe des Bariumhydroxyds in rascherem Tempo fortgesetzt werden. Das Meßinstrument zeigt in allen Fällen — wie schon oben erwähnt — einen Anstieg der Leitfähigkeit bei den der Abscheidung des Aluminiumhydroxyds entsprechenden Verbrauchswerten an Titrierflüssigkeit an. Von der, bis zum Ansteigen der Leitfähigkeit verbrauchten Bariumhydroxydmenge wird die Zahl der zur Neutralisation des Säureüberschusses verbrauchten Milliliter Bariumhydroxydlösung abgezogen; der zu titrierenden Lösung

wird nun die der Hälfte des so erhaltenen Verbrauchswertes an Bariumhydroxyd oder etwas mehr davon zugegeben, worauf der $Ba(OH)_2$-Überschuß Emit ssigsäure zurücktitriert werden kann. Sollte ein Niederschlag von Bariumsulfat vorhanden sein, werden die letzten Essigsäuremengen nach entsprechend langen Wartezeiten (3—4 min) zugegeben, wodurch der Desorption des am Bariumsulfat adsorbierten Bariumhydroxyds genügend Zeit gesichert wird.

Tabelle 6. *Aluminiumbestimmung in Aluminiumbromidlösungen*

Einwaage Al mg	Verbrauch an ml 0,1 n $Ba(OH)_2$-Maßlösung für		Theoretischer Verbrauch für Al	Abweichung %	Mittelwert	Δ% des Mittelwertes
	Acidität	Al				
0,270	0,1	0,39	0,40			
0,540	0,18	0,75	0,80			
	0,87	3,86		− 3,6		
2,70	0,88	4,01	4,0	− 0,2	3,97	0,75
	0,83	4,05		+ 1,2		
	2,54	11,56		− 3,5		
8,09	2,55	11,97	12,0	− 0,2	11,88	1,0
	2,51	12,11		+ 1,2		
	4,12	20,18		+ 0,9		
13,5	3,90	20,48	20,0	+ 2,1	20,30	1,5
	3,98	20,24		+ 1,2		

Tabelle 7. *Aluminiumbestimmung in Aluminiumsulfatlösungen*

Einwaage Al mg	Verbrauch an ml 0,1 n $Ba(OH)_2$-Maßlösung für		Theoretischer Verbrauch für Al	Abweichung Δ%
	Acidität	Al		
	0,25	1,92		+ 12,9
1,15	0,33	1,89	1,70	+ 11,2
	0,30	1,71*		+ 0,6
	1,58	8,79		+ 3,42
	1,56	8,70		+ 2,36
5,73	1,55	8,73	8,50	+ 2,72
	1,61	8,47*		− 0,40

* Wartezeit bei der Titration des Laugenüberschusses etwa 10 min.

Unsere Meßergebnisse sind in den Tab. 6 u. 7 zusammengestellt. Zu den Bestimmungen dienten Lösungen, die durch Verdünnen von 5—10 ml der Aluminiumsalzlösung mit frisch ausgekochtem und abgekühltem dest. Wasser auf 130 ml hergestellt waren. Dadurch sollte die störende Wirkung des Kohlendioxyds auf ein Mindestmaß herabgesetzt werden.

Die während der Titration absorbierte Kohlendioxydmenge verursachte keine ungenauen Werte. Die in den Abb. 6 u. 7 veranschaulichten Titrationskurven können sehr gut ausgewertet werden. Die Änderungen der Neigungswinkel sind gut sichtbar, und mit Ausnahme der Messung des Säureüberschusses beim Aluminiumsulfat, verlaufen die Kurven nach dem Endpunkt immer parallel zur Abszisse, ein Umstand, der zur Feststellung der Brechungspunkte sehr vorteilhaft ist.

Die Differenz zwischen den Verbrauchen an Bariumhydroxydlösung und Essigsäure ergibt die zur Aluminatbildung verbrauchte Laugenmenge. Enthält die Lösung außer dem Aluminium auch ein anderes niederschlagbildendes Metallion, dessen Hydroxyd im Überschuß der Lauge unlöslich ist, so ergibt die bei der Rücktitration nach analytischer Bestimmung des betreffenden Ions angewandte Korrektur nicht den richtigen Aluminiumwert; vielmehr zeigt sich als Folge der Oberflächenadsorption des Hydroxydniederschlages ein Mehrverbrauch an Lauge. In Gegenwart von Eisen kann die Bestimmung des Aluminiums also nur dann durchgeführt werden, wenn die Menge des vorhandenen Eisens im Verhältnis zu der des Aluminiums relativ gering ist; dann ist der durch die Oberflächenadsorption bedingte Fehler zu vernachlässigen. Auf Grund unserer Berechnungen kann das Aluminium in Gegenwart von etwa 5% Eisen mit einem durchschnittlichen Fehler von etwa 2% bestimmt werden. Diese Genauigkeit genügt den technischen Anforderungen vollauf. Der Eisengehalt wird aus einer besonderen Einwaage z. B. photometrisch über den mit α,α'-Dipyridyl gebildeten Komplex des zweiwertigen Eisens bestimmt[7].

Arbeitsvorschrift

Verwendete Reagentien. 0,1 n $Ba(OH)_2$-Lösung wird mit frisch ausgekochtem dest. Wasser hergestellt und in einer automatischen Bürette vor Zutritt von Kohlendioxyd verschlossen aufbewahrt; *0,1 n Essigsäure.*

Die Bariumhydroxydlösung wird gegen Salzsäure und die Essigsäure gegen die Bariumhydroxydlösung mit Hilfe der Hochfrequenzendpunktbestimmung eingestellt.

Bestimmung. Die ungefähr 0,2—25 mg Al enthaltende saure Lösung wird in einem Becherglas im Gefäßadapter des Hochfrequenztitrimeters mit *ausgekochtem* dest. Wasser so lange verdünnt, bis das Lösungsniveau über den Rand der oberen Ringelektrode zu stehen kommt. Das Becherglas wird nun in den Apparat eingestellt, die als Rührer dienende Glasröhre mit Weicheisenkern wird in die Flüssigkeit gelegt und das Becherglas wird mit Hilfe der Klemmplatte fixiert. Falls Aluminatlösung untersucht werden soll, verfährt man — nach Ansäuern der Lösung — auf die gleiche Weise.

Bei der folgenden Titration mit Bariumhydroxydmaßlösung läßt man zunächst kleinere Anteile (0,25 bzw. 0,50 ml) der Titrierlösung der Flüssigkeit zufließen und registriert nach jeder Zugabe den Ausschlag des Instruments. Wenn die Ausschläge den horizontalen bzw. nahezu horizontalen Abschnitt der Titrationskurve anzeigen, kann die Titration rascher fortgesetzt werden. Man macht noch 2—3 Ablesungen und läßt dann die Bariumhydroxydmaßlösung kontinuierlich der Lösung zufließen,

bis das Instrument einen starken Ausschlag gibt. Nun fügt man der Lösung noch so viel Maßlösung zu, als der Hälfte oder etwas mehr der zwischen dem Säure-Endpunkt und dem stärkeren Ausschlag des Instruments verbrauchten Menge entspricht. Das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd löst sich dabei unter Bildung von Bariumaluminat vollständig auf.

Der Überschuß an Bariumhydroxyd wird mit Essigsäuremaßlösung zurücktitriert, indem man die Zugabe der Essigsäure beendet, wenn auf dem horizontalen Kurvenabschnitt, der dem Endpunkt der Titration folgt, mindestens 2—3 Meßergebnisse registriert worden sind. Das Aluminium liegt im Endpunkt infolge des gebildeten Acetatpuffers als Aluminat vor, d. h. 1 Mol Aluminium ist 4 Hydroxylgruppen äquivalent.

Zusammenfassung

Verfasser untersuchten die Hochfrequenztitration des Aluminiums mit Bariumhydroxyd, Natriumhydroxyd und Triäthylamin als Maßlösungen. Es wird festgestellt, daß die während der Bildung der Aluminium-isopolybase auftretenden Brechungspunkte für die Bestimmung der Aluminiumkonzentration nicht geeignet sind. Jene Schnittpunkte welche die Abscheidung des Aluminiumhydroxyds und die Bildung des Aluminats anzeigen, können im Falle starker Basen nur schwierig ausgewertet werden. Bessere Auswertungsmöglichkeiten ergeben sich bei Anwendung von Triäthylamin, doch dauert die Titration zu lange.

Ein rasch ausführbares indirektes Hochfrequenzverfahren für die Bestimmung des Aluminiums ergibt sich, wenn man die saure aluminiumhaltige Lösung mit Bariumhydroxydlösung versetzt und den zugegebenen Laugeüberschuß mit Essigsäure zurückmißt. Beim Endpunkt der Rücktitration liegt das Aluminium als Aluminat vor.

Literatur

[1] Cruse, K., u. R. Huber: Hochfrequenztitration. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1957. — [2] Cruse, K., u. G. Nettesheim: diese Z. **152**, 19 (1956). — [3] Flaschka, H., u. W. Franschitz: diese Z. **144**, 421 (1955). — [4] Pungor, E.: Magyar Kémikusok Lapja **13**, 101 (1958). — [5] Pungor, E., u. K. Huber: diese Z. **154**, 1 (1957). — [6] Schulek, E., K. Burger u. M. Fehér: im Druck. — [7] Schulek, E., u. I. Floderer: diese Z. **117**, 176 (1939); bzw. V. Pharmacopoea Hungarica, Egészségügyi Kiadó, Budapest 1954, S. I 108. — [8] Theobald, L. S., u. J. P. Stern: Analyst **77**, 99 (1952).

Universitätsdozent Dr. Ernst Pungor, Budapest VIII., Múzeum-körút 4/b (Ungarn)

Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

Die „Dreiphasentitration" als neues analytisches Hilfsmittel

I. Die Bestimmung kleiner Mengen Silber*

Von

Hermann Lux, Titus Niedermaier und Karl Petz

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 30. April 1959)

Bei Untersuchungen über die Korrosion von Gold und Silber durch Alkalihydroxydschmelzen standen wir vor der Aufgabe, kleine Mengen dieser Metalle in Gegenwart von sehr viel Alkalisalz zu bestimmen. Verschiedene colorimetrische Verfahren[2], unter denen vor allem die Umsetzungen mit Rhodaninderivaten in Betracht gezogen wurden, erwiesen sich — insbesondere zur Bestimmung von Gold — als ungeeignet. Inzwischen ist in sehr sorgfältigen Untersuchungen von Cave u. Hume[2] sowie von Sandell u. Neumayer[2] gezeigt worden, daß die colorimetrische Bestimmung des Silbers mit Rhodaninderivaten nur unter sehr genau einzuhaltenden Bedingungen gelingt. Auch bei unseren Versuchen zeigte sich, daß jeder größere Alkalisalzgehalt die kolloiden Lösungen, auch bei Gegenwart eines Schutzkolloids, rasch ausflocken ließ. Der Versuch, den Niederschlag mit einer organischen Phase in Lösung zu bringen, führte infolge seiner extrem geringen Löslichkeit ebenfalls nicht zum Erfolg.

Bei dieser Gelegenheit wurden wir auf eine Erscheinung aufmerksam, die auch in vielen anderen Fällen zu beobachten ist. Beim Durchschütteln der wäßrigen Salzlösung mit verschiedenen organischen Phasen sammelte sich der Niederschlag rasch und praktisch quantitativ an der Grenzfläche der beiden flüssigen Phasen, so daß die wäßrige Schicht nach kurzer Zeit völlig klar und farblos war, während die ebenfalls klare organische Phase nur dann eine Färbung zeigte, wenn das als Reagens dienende Rhodaninderivat im Überschuß zugegen war.

Unsere Versuche, diese Erscheinung analytisch auszuwerten, führten zunächst allerdings nur beim Silber zum Erfolg. In kurzer Zeit waren wir in der Lage, unter Anwendung des gleichen Reagenses, das bei der colorimetrischen Bestimmung völlig versagt hatte, Silbermengen von $2-20\,\mu g$ auf $\pm 0{,}2\,\mu g$, bei besonders sorgfältigem Arbeiten sogar auf

* Herrn Professor Dr. Robert Klement zum 60. Geburtstag gewidmet.

– 0.05 μg genau in Geräten der üblichen Größe zu titrieren. Wir benutzten dabei das in Abb. 1 wiedergegebene Gerät und verfuhren nach der folgenden *Arbeitsvorschrift:*

Zur Bereitung der Reagenslösung gibt man eine Spatelspitze p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff (p.a.) und erwärmt die Suspension auf dem Wasserbad 15–20 min auf 50° C. Nach dem Stehen über Nacht wird die Lösung filtriert, mit 100 ml CCl_4 verdünnt und in einer braunen Schliffflasche unter einer Schicht 0,1%iger Schwefelsäure aufbewahrt. Der Faktor der Lösung, der durch Titrieren einer Lösung von bekanntem Silbergehalt ermittelt wird, bleibt unter diesen Bedingungen 3–4 Wochen lang unverändert. Es können aber auch über ein Jahr alte Lösungen noch für die Titration verwendet werden, sofern ihr Gehalt neu bestimmt wird.

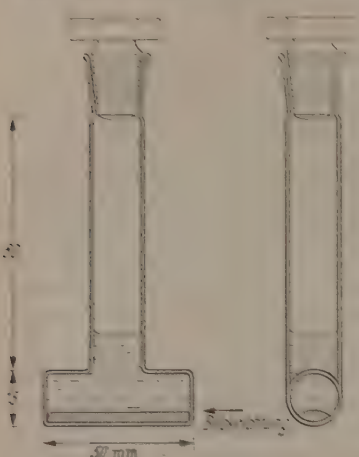


Abb. 1. Titriergefäß

Bestimmung. Man verwendet zweckmäßig etwa 5 ml der zu untersuchenden Lösung mit einem Gehalt von 3–15 μg Ag^+. Innerhalb dieses Konzentrationsbereichs ist die Genauigkeit des Verfahrens am größten. Es können zwar auch größere Mengen bestimmt werden, aber das mit der Reagensmenge zunehmende Volumen der CCl_4-Schicht erschwert das Erkennen des Umschlagspunktes. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn die Lösung einen p_H-Wert von 2–5 aufweist.

Die Silberlösung wird in das Titriergefäß einpipettiert und, soweit notwendig, mit Wasser auf etwa 5 ml verdünnt. Dann setzt man die Reagenslösung in kleinen Anteilen aus einer 5 ml-Bürette zu, bis die Gelb- oder Orangefärbung der CCl_4-Schicht beim Umschütteln nicht mehr verschwindet. Mit festem Farbstoff reagiert die Silberlösung nicht; um eine vollständige Umsetzung zu erreichen, ist es notwendig, nach jedem Reagenszusatz mindestens 2–3 min zu schütteln. Da die Trennung der Phasen wiederum einige Minuten beansprucht, beträgt die Dauer einer Einzeltitration etwa 15 min oder — wenn auf größte Genauigkeit Wert gelegt wird — etwa 20 min. Naturgemäß läßt sich diese Zeit abkürzen, wenn die Silbermenge schon vorher annähernd bekannt ist. In jedem Falle besteht auch die Möglichkeit, zurückzutitrieren oder die CCl_4-Phase nach Beendigung der Titration abzutrennen und den Reagensüberschuß darin colorimetrisch zu bestimmen.

Der entstehende Niederschlag muß intensiv rot bzw. violett sein; nur dann verläuft die Reaktion einwandfrei. Bei Überschuß von HCl oder HNO_3, insbesondere aber bei Anwesenheit beider ist der Niederschlag gelb oder braun. KNO_3 und andere Alkalisalze stören auch in größerer Menge nicht.

In der angegebenen Weise konnten wir Ag^+ mit Hilfe von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin als Reagens befriedigend titrieren. Es gelang aber nicht ohne weiteres, auch andere Metalle, unter denen uns vor allem Gold, Platin und Palladium interessierten, in analoger Weise zu bestimmen.

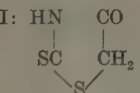
da sich verschiedene, dem Reagens anhaftende Nachteile hier bemerkbar machten. Einmal war die Löslichkeit des Reagenses in CCl_4 nur gering und der Farbton der Lösung sehr schwach; weiterhin setzte sich p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin mit anderen Metallionen sehr viel langsamer um als mit Silber und schließlich war über die stöchiometrische Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge noch nichts Näheres bekannt.

Aus diesen Gründen stellten wir uns eine Reihe weiterer Rhodaninderivate und anderer Stoffe mit ähnlichen reaktiven Gruppen her. Über das Verhalten dieser Stoffe gegenüber anderen Metallionen als Silber und ihre Darstellung wird in einer folgenden Mitteilung berichtet werden.

Im Ringsystem des Rhodanins (I) kann das am Stickstoff sitzende H-Atom durch Ag ersetzt werden, wobei sich offenbar ein viergliedriger Ring bildet. Wie bereits FEIGL[1] gezeigt hat, ist von den drei tautomeren Formen, in denen der Rhodaninring auftreten kann, die in I gezeigte für die Salzbildung verantwortlich zu machen. Die darin vorkommende —NH—CS-Gruppierung ist auch in anderen Fällen für Ag^+ spezifisch. Das freie Rhodanin selbst löst sich in CCl_4 farblos und reagiert mit einer schwach sauren wäßrigen $AgNO_3$-Lösung unter Bildung eines weißen Niederschlags, der in beiden Phasen praktisch unlöslich ist und auf 1 Mol Rhodanin 1 g-Ion Ag^+ enthält, wie bereits FEIGL gezeigt hat.

p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin (II) löst sich in CCl_4 mit schwach gelber Farbe; der Niederschlag mit Ag^+ ist dunkelrot und enthält ebenfalls 1 g-Ion Ag^+ auf 1 Mol des Rhodaninderivats. Die Kondensation von p-Dimethylamino-azobenzaldehyd mit Rhodanin führte zu einem weiteren Produkt (III), das sich in CCl_4 mit orangegelber Farbe löst und mit Ag^+ einen tiefvioletten Niederschlag liefert. Ganz ähnlich verhalten sich einige weitere Rhodaninderivate, die wir in die Untersuchung einbezogen haben, wie 5-Rhodanyl-N-methylanilino-trimethin (IV) (Lsg. gelbgrün, Ag-Verb. orangerot), 5-Rhodanyl-N-methylanilino-pentamethin (V) (Lsg. orangerot, Ag-Verb. tiefviolett), p-Dimethylamino-cinnamal-rhodanin (VI) (Lsg. orangerot, Ag-Verb. tiefviolett) und 2-Thio-5-keto-4-carbäthoxy-1,3-dihydropyrimidin (VII) (Lsg. in Trichloräthylen gelbgrün, Ag-Verb. tiefviolett).

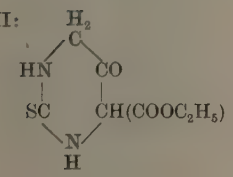
I:



III: $(C_3HONS_2)\,CHC_6H_4N(CH_3)_2$

II: $(C_3HONS_2)\,CHC_6H_4N_2C_6H_4N(CH_3)_2$

VII:



IV: $(C_3HONS_2)(CH)_3NC_6H_5(CH_3)$

V: $(C_3HONS_2)(CH)_5NC_6H_5(CH_3)$

VI: $(C_3HONS_2)(CH)_2C_6H_4N(CH_3)_2$

Mit sämtlichen angeführten Reagentien (außer I) läßt sich die Silbertitration gut durchführen; besonders gut eignet sich die Verbindung IV, die zu sehr rascher Fällung des Silbers und geringer Fehlerstreuung führt.

Tabelle. *Dreiphasentitrationen mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin (II) und 5-Rhodanyl-N-methylanilino-trimethin (IV)*

	gegeben: Ag^+ µg in 5 ml Lsg.	verbraucht ml				Mittelwert ml	rel. Fehler %	berechnet ml
IIa:	14,64	2,37;	2,38;	2,37;	2,39	2,38 ± 0,01	±0,4	—
	8,79	1,42;	1,43;	1,44;	1,43	1,43 ± 0,01	±0,7	1,43
	2,93	0,49;	0,48;	0,50;	0,48	0,49 ± 0,01	±2,0	0,48
IIb:	14,45	1,31;	1,28;	1,33;	1,30	1,31 ± 0,03	±2,3	—
	11,56	1,01;	1,04;	1,09;	1,03	1,04 ± 0,05	±5	1,05
	2,89	0,27;	0,24;	0,26;	0,23	0,25 ± 0,02	±8	0,26
IV:	23,60	6,51;	6,57;	6,52;	6,61	6,55 ± 0,06	±0,9	—
	16,80	4,66;	4,63;	4,71;	4,69	4,67 ± 0,04	±0,9	4,66
	7,37	2,06;	2,08;	2,04;	2,02	2,04 ± 0,04	±2,0	2,05

Aus einer Reihe von Beleganalysen ist in der Tabelle ein Teil derjenigen Werte wiedergegeben, die mit den Verbindungen II und IV bei Lösungen von bekanntem Silbergehalt ermittelt worden sind; die römische Ziffer der Versuchsreihe entspricht zugleich der als Reagens angewandten Verbindung. Die Dauer der Einzeltitration betrug bei der Versuchsreihe IIa je 20 min, bei IIb je 10 min, bei IV je 10 min. Der unter „berechnet" angegebene Verbrauch ergibt sich aus dem Quotienten des größten Mittelwerts.

Zusammenfassung

Die Bestimmung des Silbers in Mengen von 2—20 µg durch „Dreiphasentitration" mit Rhodaninderivaten wird beschrieben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

[1] Feigl, F.: Diese Z. **74**, 380 (1928). — Feigl, F.: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, Acad. Press 1949, S. 328. — [2] Natelson, S., u. J. L. Zuckerman: Analyt. Chemistry **23**, 653 (1951); vgl. diese Z. **141**, 228 (1954). — Sandell, E. B., u. J. J. Neumayer: Analyt. Chemistry **23**, 1863 (1951); vgl. diese Z. **137**, 271 (1952/53). — Cave, G. C. B., u. D. N. Hume: Analyt. Chemistry **24**, 1503 (1952); vgl. diese Z. **140**, 371 (1953).

Prof. Dr. H. Lux, Anorg.-chem. Lab. der Technischen Hochschule, München, Arcisstraße 21

Aus dem Institut für Chemische Technologie der Universität in Łódź (Polen)

Mercurimetrische Bestimmung von Allylalkohol

Von

MIECZYSŁAW WROŃSKI

(Eingegangen am 30. Juni 1959)

Bekanntlich treten zahlreiche organische Verbindungen mit zweiwertigem Quecksilber leicht in die Mercurierungsreaktion ein, wobei quecksilberorganische Verbindungen von Typus $RHg^+ \cdot X^-$ entstehen. Die bisherige Anwendung der Mercurierungsverfahren in der analytischen Chemie ist begrenzt auf die Fälle, in welchen unlösliche Produkte erhalten werden, die nach dem Abfiltrieren durch Wägen des Niederschlages oder durch Erfassen des unverbrauchten Quecksilbers im Filtrat bestimmt werden (Beispiele: Bestimmung von Thiophen oder Thymol).

In der vorliegenden Arbeit wird eine neue Methode für die mercurimetrische Bestimmung von organischen Verbindungen am Beispiel von Allylalkohol vorgeschlagen, die gerade für lösliche Mercurierungsprodukte anwendbar ist. Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß das Entstehen einer Bindung zwischen Kohlenstoff und Quecksilber gleichzeitig ein Äquivalent von ionogenem Quecksilber zum Verschwinden bringt. Wird nun vor und nach der Mercurierung das ionogene Quecksilber ($Hg^{2+} + RHg^+$) bestimmt, so wird bei quantitativer Mercurierung dieser Unterschied ein Maß für die zu bestimmende Verbindung sein. Dabei ist zu beachten, daß die Menge (Äquivalenz) des ionogenen Quecksilbers nur auf die Hälfte sinken kann.

Ausführung

Man versetzt 0,5—50 mg Allylalkohol in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 5—50 ml Wasser und so viel 0,01—0,1 n Quecksilbernitratlösung, daß auf jedes Mol Allylalkohol mindestens 1,2 Mole Quecksilbernitrat kommen. Dann säuert man mit 1 ml 1 n Salpetersäure an. Die Reaktion:

$CH_2 = CH{-}CH_2OH + Hg^{2+} + H_2O = {}^+Hg{-}CH_2{-}CHOH{-}CH_2OH + H^+$

ist nach einigen Sekunden beendet. Man verdünnt mit Wasser auf 50—100 ml, gibt 5 ml 1 n Ammoniaklösung und 1 ml 0,02%ige Lösung von Thiofluorescein in 0,1 n NH_4OH zu und titriert mit 0,1 –0,01 n Thioglykolsäurelösung bis zum bleibenden Farbumschlag nach Blau. Unter den gleichen Bedingungen titriert man die vorgegebene Quecksilbernitratlösung. Aus dem Unterschied wird der Gehalt an Allylalkohol berechnet, indem man berücksichtigt, daß ein Äquivalent Quecksilber einem Mol Allylalkohol entspricht. Werden z. B. für eine bestimmte Menge Quecksilbernitratlösung bei der unmittelbaren Titration 22,65 ml und nach Zugabe von Allylalkohol 15,20 (15,19, 15,20, 15,20, 15,21) ml 0,00925 n Thioglykolsäurelösung

verbraucht, so enthält die Probe 7.45 · 0,00925 · 58,08 = 4,01 mg Allylalkohol. Der Titer der Thioglykolsäurelösung wird durch Titration von Proben mit bekannten Mengen Allylalkohol eingestellt.

Wie aus dem vorstehenden Zahlenbeispiel zu entnehmen ist, wird die vorgegebene Menge Allylalkohol mit höchstens 0,2% Abweichung wiedergefunden. In Gegenwart von größeren Mengen Aceton fallen die Ergebnisse ein wenig zu hoch aus, dagegen haben Äthyl- und Methylalkohol keinen Einfluß auf die Bestimmung.

Zusammenfassung

Es wird eine Bestimmungsmethode für Allylalkohol beschrieben, die auf der Umsetzung mit Quecksilber(II)-nitratlösung und der damit verbundenen Abnahme des ionogenen Quecksilbers beruht. Man titriert eine bestimmte Menge Quecksilbernitratlösung vor und nach dem Zusatz von Allylalkohol mit Thioglykolsäurelösung in Anwesenheit von Thiofluorescein als Indicator. Aus der Abnahme des Verbrauches an Thioglykolsäure kann die Menge Allylalkohol berechnet werden.

Dr. M. Wroński, Institut für Chem. Technologie der Universität, Łódź, Nowotki 18 (Polen)

The Microanalytical Chemistry Department of the National Research Center, Dokki, Egypt (U.A.R.)

Back Titration with Mercuric Nitrate in Alkaline Medium*

Estimation of small Amounts of Lanthanum and Analysis of its Binary Mixtures with some other Metals

By

H. Khalifa, M. Hamdy and A. Soliman

With 1 Figure in the Text

(Received July 7, 1959)

Methods of quantitative determination of a variety of metals in the order of micro up to milligram amounts have been the subject of continuous research and the increasing demand for simple procedures of analysis has created renewed interest in methods for such a type of determination. With the development of a new branch of analytical chemistry—chelatometry—the necessity soon became apparent of finding methods capable of indicating the end point in the titration of

* See also Z. analyt. Chem. **169**, 109 (1959).

metal ions. The procedure applying mercuric nitrate as a back titrant of excess EDTA solutions in buffered media lying on the alkaline side of p_H 8 up to p_H 11 has proved to be simple, rapid, highly accurate and provides for the estimation of a considerable number of metals which chelate with EDTA forming versenates of suitable stability[4,5,7]. The same procedure is used for determining the total amount of any group of metals in a single process and has further been successfully applied for analysis of binary mixtures of a number of metals by making use of selective p_H value[1,2]. The aim of the present work is to develop a similar procedure for estimation of lanthanum in the micro and milligram range. The obvious lack in the literature in methods of estimation of lanthanum has increased the desire for testing the applicability of back titration with mercuric nitrate for the determination of this metal. The volumetric procedure using xylenol orange, although satisfactory, requires a specific indicator which is not easily available and further the change in colour of the indicator necessitates the addition of pyridine and is somewhat reversible in the region of the end point[8].

The back titration procedure described herein allows for a determination of 50 μg up to about 60 mg of lanthanum with fair accuracy. The detection of the end points appears very easy if we take into consideration the jumps in potential which amount in the average to 40 mv per 0.01 ml titrant and which also indicate how precise a determination of the equivalence point is. Furthermore the potential equilibria are immediately attained throughout the whole titration. Apart from the above trial we aimed to apply our procedure for analysis of a number of binary mixtures of lanthanum together with some other metals making use of either selective p_H or masking agents.

Experimental

The water used in this investigation was always twice distilled. The chemicals were all of the requisite purity. These involved nitrates of lanthanum, mercury(II), ammonium, magnesium, calcium, strontium, barium, thorium, lead, nickel, cobalt, zinc, cadmium, copper and bismuth, manganous sulphate, lanthanum acetate, ammonium hydroxide, ammonium fluoride, benzoic acid, disodium salt of ethylene diamine tetracetic acid dihydrate, sodium acetate, ammonium oxalate, aniline, sodium thiosulphate, xylenol orange, murexide, eriochrome black T, pyrocatechol violet and fast grey indicators.

Solutions

The lanthanum solution was conveniently prepared by dissolving about 10 g of the lanthanum nitrate heptahydrate or 5 g of the acetate salt (Hopkin & William, Ltd. London M. W. 316.052) into 250 ml water, the solution being made in each case about 0.05 N in respect of nitric acid. Both solutions were standardised against a standard EDTA solution using xylenol orange as indicator. The content of the two solutions amounted respectively to 8.283 and 8.155 mg La per 1 ml. Further dilutions were prepared from these stock solutions.

The mercuric nitrate solution was prepared and standardised as previously mentioned. The molarities used ranged from 0.01 to 0.05 keeping the solutions always about 0.05 molar in respect to nitric acid.

The bismuth solution was prepared from the metal as previously mentioned[6].

The solutions of the above metal nitrates were prepared in the usual way and standardised following the recommended procedures by Schwarzenbach. Their molarities ranged from 0.01 to 0.02 and all were made slightly acidic with nitric acid solution.

The EDTA solutions were prepared and standardised in the usual way and their molarities ranged from ~ 0.05 to ~ 0.01.

The buffer solutions were prepared and standardised as described before. They involved buffers of p_H values ranging from 8 up to 11. Their p_H values were always checked after preparation by aid of a p_H meter type Radiometer Copenhagen with glass and calomel electrodes. The titration device and the potentiometer are essentially similar to those described before[6].

Procedures

The procedure applied for determining lanthanum alone involved back titrating different mixtures of lanthanum and excess EDTA solutions with the mercuric nitrate solutions at the different p_H values (8—11) and the amount of lanthanum was calculated by aid of the relation $A(Xm_1 - Ym_2) =$ mg metal, where A is atomic weight of metal, X ml EDTA, m_1 molarity of EDTA solution, Y ml Hg^{II} and m_2 molarity of Hg^{II} solution.

The procedure applied for analysis of binary mixtures of lanthanum with one of the triad Mg, Sr or Ba was based on selective p_H.

The procedure followed for analysis of binary mixtures of lanthanum with one of the other mentioned cations involved two back titrations: One in the presence of ammonium fluoride as a masking agent for lanthanum, by aid of which the other cation is determined, and another in the absence of this reagent, by aid of which the total amount of lanthanum and the other cation is calculated.

Mixtures of lanthanum and thorium were analysed in the above manner except for the use of benzoic acid as a precipitant for thorium and also for the separation of the precipitate formed and then back titrating lanthanum in the filtrate and washings.

Results

The data in Table 1 were obtained by back titration processes using EDTA, lanthanum and mercuric nitrate solutions of different molarities.

The above data indicate that the method described herein is a reliable one for determining with fair accuracy amounts of lanthanum in the order of 0.1 up to 60 mg.

Some of the results obtained at $p_H \sim 8$ using ~ 0.06 M La, 0.02 M EDTA and 0.05076 M Hg solutions, are graphically represented in Fig. 1.

The typical curves shown in Fig. 1 represent respectively the titration of 2 ml La + 10 ml EDTA, 0.1 ml La + 5 ml EDTA, 3 ml La + 15 ml EDTA and 0.5 ml La + 10 ml EDTA against the mercuric solution. By aid of these curves the molarity of the lanthanum solution was calculated and found to be 0.0587 which coincides fairly with the value of 0.0588 obtained by the volumetric estimation using xylenol orange as indicator.

Table 1

V_1 ml	V_2 ml	La taken mg	La found mg	Δ mg La	mV per 0.1 ml
p_H 9		*A*			
1.258	1.23	57.869	58.004	+ 0.135	96
3.361	3.33	41.335	41.521	+ 0.186	97
1.155	1.15	24.801	24.797	— 0.004	95
p_H 10					
1.258	1.22	57.869	58.083	+ 0.214	94
3.361	3.31	41.335	41.678	+ 0.343	93
1.155	1.15	24.801	24.797	— 0.004	92
p_H 9		*B*			
2.12	2.13	16.000	15.948	— 0.052	90
1.06	1.06	8.000	8.000	0.000	89
1.78	1.78	4.000	4.000	0.000	90
p_H 10					
2.12	2.14	16.000	15.892	— 0.108	87
1.06	1.07	8.000	7.946	— 0.054	88
1.78	1.78	4.000	4.000	0.000	87
p_H 9		*C*			
3.474	3.47	4.000	4.015	+ 0.015	72
3.826	3.82	3.000	3.019	+ 0.019	73
4.530	4.54	1.000	0.982	— 0.018	73
p_H 10					
3.474	3.48	4.000	3.987	— 0.013	70
3.826	3.82	3.000	3.019	+ 0.019	71
4.530	4.54	1.000	0.982	— 0.018	69
p_H 9		*D*			
4.712	4.71	0.400	0.403	+ 0.003	56
4.856	4.85	0.200	0.204	+ 0.004	57
4.930	4.93	0.100	0.100	0.000	56
p_H 10					
4.712	4.71	0.400	0.403	+ 0.003	54
4.856	4.86	0.200	0.196	— 0.004	53
4.930	4.93	0.100	0.100	0.000	54

V_1 Theoretical E. P. — V_2 observed E. P. — *A* 0.0595 M La + 0.0487 M EDTA × 0.0565 M Hg. — *B* 0.0288 M La + 0.02 M EDTA × 0.04 M Hg. — *C* 0.0072 M La + 0.02 M EDTA × 0.0205 M Hg. — *D* 0.00072 M La + 0.01 M EDTA × 0.01 M Hg.

Analysis of Binary Mixtures of Lanthanum with Mg, Sr, or Ba using selective p_H

The principle of such an analysis is determining lanthanum in presence of Mg, Sr or Ba at $p_H \sim 8$ and the total content of their mixture in another titration at p_H 10.5—11. This procedure was successfully applied for analysis of mixtures of lanthanum with barium but not with magnesium or strontium. The results are listed in Table 2.

Analysis of Mixtures of Lanthanum and Thorium

Separation of thorium from lanthanum and other rare earths has been early studied with the object of obtaining pure thorium from its natural sources as monazite. Different methods have been proposed[9] which make use of precipitants as ammonia, alkali hydroxides, sodium thiosulphate, sodium acetate, ammonium oxalate, p-toluidene or benzoic acid.

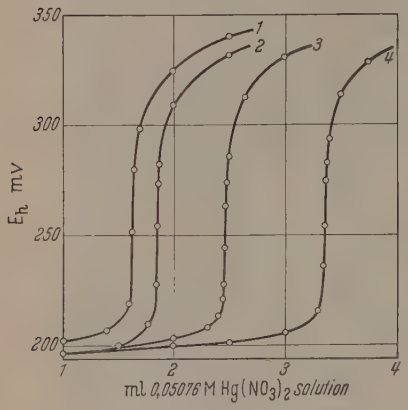


Fig. 1. Titration curves

The sodium thiosulphate procedure involved precipitation of thorium from a boiling solution of its mixture with lanthanum and determination of lanthanum in presence of thorium thiosulphate which is insoluble in excess EDTA. Such a trial was unsuccessful due to the formation of a black deposit on the surface of the indicator electrode.

The sodium acetate method depends upon precipitating thorium alone as basic acetate from a boiling solution of thorium and lanthanum. The solubility of the precipitate in excess EDTA makes necessary a separation through filtration. This method was not applied as the benzoic acid was preferred to the sodium acetate as a precipitating agent for thorium.

Table 2. *Analysis of La (0.0100 M) + Ba (0.0130 M)*

Volume ml	ml$T \equiv V$ (a)	mV/0.1 ml	ml$T_1 \equiv$ La (3.82—a)	M La	
pH 8.35					
3 La + 5 Ba	3.240	42	0.580	0.0101	
5 La + 3 Ba	2.860	42	0.960	0.0100	
2 La + 3 Ba	3.436	40	0.384	0.0100	
0.1 La + 3 Ba	3.800	40	0.020	0.0104	
pH 10.5			ml$T$ = La + Ba	ml$T$ = Ba	M Ba
3 La + 5 Ba	2.010	61	1.810	1.230	0.0129
5 La + 3 Ba	2.120	43	1.700	0.740	0.0129
2 La + 3 Ba	2.700	49	1.120	0.736	0.0128
0.1 La + 3 Ba	3.050	44	0.770	0.750	0.0131

T = 0.05235 M $Hg(NO_3)_2$. — V = excess 0.02 M EDTA solution.

The ammonium oxalate method depends upon precipitating thorium together with lanthanum and then adding excess reagent in which only the thorium oxalate is soluble. It was desirable to determine thorium in the presence of lanthanum oxalate but the latter was found soluble in

excess EDTA on the alkaline side of p_H 8. Moreover in the Vickery's experience[10], removal of thorium by virtue of the solubility of its oxalate in ammonium solutions is more likely to remove almost as much lanthanum from the system as it does thorium, the dissolution of which is rarely complete. This conclusion is in harmony with that of BENZ[1] that separations of thorium from the rare earths that are based on the solubility of thorium oxalate in ammonium oxalate are unsatisfactory, no matter whether the mixed oxalates are digested with ammonium oxalate or precipitation is made by adding an excess of this reagent. Both conclusions agree with our's that excess reagent does not bring complete dissolution of thorium oxalate from its mixture with lanthanum oxalate neither on the cold nor on heating or boiling.

Table 3. *Analysis of 0.0100 M La + 0.01015 M Th*

Volume ml	ml$T \equiv V$ (a)	mV/0.1 ml	ml$T \equiv$ La (3.86—a)	M La	
One drop conc. aniline + 1 ml 0.05 M benzoic acid solution for each 1 ml Th					
3 La + 3 Th	3.29	90	0.57	0.00984	
2 La + 2 Th	3.48	91	0.38	0.00984	
4 La + 2 Th	3.09	96	0.77	0.00997	
1 La + 2 Th	3.67	92	0.19	0.00984	
Without separation of thorium			ml$T$ = La + Th	ml$T$ = Th	M Th
3 La + 3 Th	2.70	79	1.16	0.59	0.0102
2 La + 3 Th	2.89	74	0.97	0.59	0.0102
2 La + 2 Th	2.69	78	1.17	0.40	0.0103
1 La + 2 Th	3.28	80	0.58	0.39	0.0101

T = 0.0518 M $Hg(NO_3)_2$ solution. — V = excess 0.02 M EDTA solution.

The benzoic acid procedure involved precipitation of thorium by this reagent from a solution containing its mixture with lanthanum after addition of one or two drops of aniline to insure complete precipitation, boiling for 1—3 min, filtration and determination of lanthanum in the filtrate and washings. By determining the total content of a mixture of the same composition the amount of thorium is calculated. This procedure was the most convenient of all the above methods and by its aid different synthetic mixtures were analysed. Representative results are listed in Table 3.

Analysis of Pairs of Lanthanum with Hg^{II}, Mn^{II}, Cu, Zn, Cd, Ni, Co or Bi using Ammonium Fluoride as a Masking Agent for Lanthanum

The fluoride ion forms strong complexes with some cations such as aluminium, iron, titanium and beryllium, and forms with cations of the alkaline earth metals slightly soluble fluorides. Ammonium fluoride is especially suitable for the masking of aluminium, calcium and magnesium[11]. In this investigation we tested the feasibility of its application

as a masking agent for lanthanum and came to the conclusion that it is quite suitable for masking amounts of this metal in the order of 0.1 to 5 mg without separation. By its aid the above mixtures were analysed by a simple procedure involving two back titrations one using ammonium fluoride giving the amount of the cation present and another without ammonium fluoride giving the total of lanthanum and the other cation. Representative results of such an analysis are recorded in Table 4.

Table 4

mg La taken	mg metal taken	with NH_4F mg metal found	without NH_4F La + metal	mg La found
0.139	2.011 Hg	2.011 Hg	2.150	0.139
1.389	8.044 Hg	8.044 Hg	9.436	1.392
2.778	4.022 Hg	4.000 Hg	6.803	2.803
4.167	2.011 Hg	2.022 Hg	6.145	4.123
0.695	3.394 Mn	3.366 Mn	4.064	0.698
1.389	3.394 Mn	3.387 Mn	4.761	1.374
2.778	2.262 Mn	2.290 Mn	4.985	2.736
0.695	3.813 Cu	3.849 Cu	4.553	0.704
1.389	3.813 Cu	3.806 Cu	5.205	1.399
2.778	2.543 Cu	2.566 Cu	5.302	2.736
4.167	2.543 Cu	2.566 Cu	6.670	4.104
0.695	3.945 Zn	3.945 Zn	4.636	0.691
1.389	3.945 Zn	3.939 Zn	5.321	1.382
2.778	2.630 Zn	2.642 Zn	5.427	2.785
0.695	6.812 Cd	6.745 Cd	7.452	0.698
1.389	6.812 Cd	6.812 Cd	8.214	1.402
2.778	4.541 Cd	4.564 Cd	7.336	2.772
4.167	2.271 Cd	2.293 Cd	6.501	4.208
0.695	3.557 Ni	3.557 Ni	4.255	0.698
1.389	3.557 Ni	3.775 Ni	4.954	1.397
2.778	2.371 Ni	2.394 Ni	5.157	2.763
0.695	3.669 Co	3.642 Co	4.340	0.698
1.389	3.669 Co	3.462 Co	5.024	1.382
2.778	2.446 Co	2.472 Co	7.222	2.750
4.167	3.669 Co	3.663 Co	7.837	4.174
0.695	0.522 Bi	0.530 Bi	1.228	0.698
1.389	0.522 Bi	0.519 Bi	1.916	1.397
2.778	1.567 Bi	1.567 Bi	4.339	2.772

These results involve small errors which amount to an average of 0.6 and 0.5% with lanthanum and the other cation present with it respectively, indicating that ammonium fluoride is a suitable masking agent for small amounts of lanthanum.

Summary

Potentiometric back titration of excess EDTA than required to chelate with lanthanum using mercuric nitrate as the back titrant provides an excellent method for the estimation of this metal. By aid of the method

amounts of lanthanum in the order of 50 μg up to 60 mg were determined with high accuracy in most cases. The method is further successfully applied for analysis of pairs of La with Th, Ba, Hg^{II}, Mn^{II}, Cu, Zn, Cd, Ni, Co or Bi using a suitable precipitant or masking agent or selective p_H. NH_4F has proved to be a suitable masking agent for small amounts of lanthanum.

References

[1] Benz, E.: Z. angew. Chem. **15**, 297 (1902); cf. Z. analyt. Chem. **42**, 445 (1903). — [2] Khalifa, H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 310 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **165**, 138 (1959). — [3] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **159**, 410 (1957/58). — [4] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **161**, 401 (1958). — [5] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **163**, 81 (1958). — [6] Khalifa, H.: Z. analyt. Chem. **169**, 109 (1959). — [7] Khalifa, H., R. Patzak and G. Doppler: Z. analyt. Chem. **161**, 264 (1958). — [8] Körbl, J., and R. Přibil: Chemist-Analyst **45**, 102 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **158**, 210 (1957). — [9] Mellor, J. W.: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry 1946, p. 561. — [10] Vickery, R. C.: Chemistry of Lanthanons. p. 194. Academic Press Inc. Publishers New York, Butterworths Sci. Publ. London, 1953. — [11] Welcher, F. J.: The Analytical Uses of Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, p. 72. D. Van Nostrand Company, Inc., Toronto, New York & London 1957.

Prof. Dr. H. Khalifa, Chem. Dept., Faculty of Science, Cairo University, Giza (Egypt, UAR)

Aus dem Entwicklungslaboratorium der Valvo G.m.b.H.
Radioröhrenfabrik Hamburg

Qualitative Kationenanalyse unter Verwendung von Metallindicatoren

II. Mitteilung*

Untersuchungen mit Pyridylazonaphthol (PAN)

Von
Wilhelm Berger und Heinz Elvers

(Eingegangen am 18. Juli 1959)

Vor einiger Zeit haben wir ein Verfahren zur qualitativen mikrochemischen Kationenanalyse unter Verwendung von Metallindicatoren[2] beschrieben. Dabei werden Farbänderungen beobachtet, die bei der Kombination der Reaktionen von Metallionen mit Metallindicatoren und bekannten Komplexbildungsreaktionen auftreten. Bei dem damals angegebenen Analysenschema wurden Eriochromschwarz T und Eriochromcyanin R verwendet.

* I. Mitteilung: diese Z. **154**, 114 (1957).

Wir haben diese Untersuchungen mit anderen Metallindicatoren fortgesetzt und berichten im folgenden über Ergebnisse mit 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol, das sich als brauchbares Reagens für weitere Nachweise erwiesen hat.

1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol ist eine orangerote Verbindung, welche mit vielen Metallen intensiv gefärbte Chelatkomplexe bildet. Die Verbindung selbst wird im Schrifttum meist kurz als PAN bezeichnet. Für ihre Metallkomplexe wird in dieser Arbeit die Abkürzung Panate verwendet.

PAN wurde im Jahre 1955 von CHENG u. BRAY[3] als analytisches Reagens eingeführt, und FLASCHKA u. ABDINE[4] haben es dann zur Endpunktsanzeige für verschiedene Titrationen verwendet.

Einige der nachstehend beschriebenen Nachweise lassen sich auch als Grundlage für photometrische Methoden verwenden. Über solche quantitativen Anwendungen werden wir demnächst berichten.

Experimenteller Teil

Erforderliche Reagentien und Lösungen

Alle verwendeten Reagentien waren reinste Handelsware (p. a. Merck).

a) Acetatpuffer. 200 g Natriumacetat, krist. + 5 ml Eisessig werden in 500 ml dest. Wasser gelöst. (p_H nach Verdünnen [1:8] etwa 6.)

b) Ammoniakpuffer (p_H 10). 10 g Ammoniumchlorid und 70ml etwa 25%iges Ammoniak werden in 1 l dest. Wasser gelöst.

c) Farblösung. 0,10 g 1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol in 100 ml Äthylalkohol.

d) 0,2 m Kaliumcyanidlösung. 15 g in 1 l Wasser.

e) 0,05 m Kaliumcyanidlösung. 3,8 g in 1 l Wasser.

f) 0,02 n Schwefelsäure. 1 g 96%ige Schwefelsäure in 1 l Wasser.

g) 0,01 m ÄDTA-Lösung. 3,72 g Äthylendiamintetraessigsäure (Dinatriumsalz + 2 H_2O) in 1 l dest. Wasser.

h) 0,01 m Carbaminatlösung. 2,25 g Natriumdiäthyldithiocarbaminat (+ 3 H_2O) in 1 l Wasser.

Außerdem werden benötigt ungefähr *40%ige Essigsäure, 20 Gew.-%ige Formaldehydlösung, 1%ige Ammoniumfluoridlösung, 0,1 n Salzsäure.*

Die Bildung der Panate

PAN ist in den meisten organischen Solventien ausgezeichnet löslich, in Wasser ist dagegen die Löslichkeit ziemlich gering. Löslichkeit und Färbung in Wasser sind von der Acidität abhängig, mit steigendem p_H-Wert nimmt die Löslichkeit ab, während die im sauren Gebiet gelbe Farbe langsam über orangerot bei p_H 11 in tiefrot übergeht.

Versuche zeigten, daß die Panatbildung nur im wäßrigen Medium vor sich geht, in organischen Lösungen findet keine Reaktion statt. Auch eine Extraktionsreaktion[1], wie sie z. B. mit Dithizon[5] möglich ist, läßt sich nicht durchführen.

Um ein Panat quantitativ zu erzeugen, versetzt man die wäßrige Metallösung am besten mit so viel in Alkohol gelöstem PAN bis über-

schüssiger Farbstoff ausfällt. Der Farbstoff und meistens auch das gebildete Panat werden dann mit einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel extrahiert.

CHENG[3] hat zum Ausschütteln Amylalkohol beziehungsweise Tetrachlorkohlenstoff genommen; wir fanden Chloroform günstiger, da hierin alle starken Panate einwandfrei gelöst werden, während schwächere, doch schwer bestimmbare Panate wieder zersetzt werden.

Die Panatbildung einer größeren Anzahl Metallionen wurde nach folgender Methode geprüft:

In einem 100 ml-Scheidetrichter wurden 10 μg des Metalles in geeigneter wäßriger Lösung mit 2 Tropfen 0,1 n Salzsäure schwach angesäuert. Dann wurde mit Natriumacetat-Essigsäure-Pufferlösung oder Ammoniumchlorid-Ammoniak-Pufferlösung auf p_H 6 oder p_H 10 eingestellt und mit Wasser auf etwa 20 ml verdünnt. Nach Zugabe von 1 ml PAN-Lösung (0,1%ig in Äthanol) wurde 30 sec geschüttelt. Hierauf wurden mit der Pipette 10ml Chloroform zugegeben, es wurde 60 sec geschüttelt, 3 min stehengelassen und dann die organische Phase durch einen im Trichterstiel angebrachten Wattepfropfen in eine Küvette von 10 mm Schichtdicke abgelassen.

Als Vergleichslösung wurde eine gleiche Menge Farblösung unter den gleichen Bedingungen ohne Metallzugabe ausgeschüttelt.

Entstandene Färbungen wurden im Extinktionsmaximum mit dem Elektrophotometer Elko II gemessen. Das Maximum wurde immer mit Filter S 55 (550 mμ) gefunden. Wurde bei einem Metall keine meßbare Färbung beobachtet, so wurden noch 100 μg, 1000 μg und gelegentlich auch 25 mg angewendet.

In Tab. 1 sind alle Metalle, welche mit PAN durch Chloroform extrahierbare Chelate geben, eingerahmt. Alle Metalle, welche in wäßriger Lösung Färbungen geben, sind *kursiv* gesetzt und die sonst noch untersuchten Metalle mit einem Sternchen (*) versehen.

Tabelle 1

Na	Mg											Al*	Si	P
K	Ca*	Sc	Ti*	V	Cr*	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge*	As
Rb	Sr	Y	Zr*	Nb	Mo*		Ru	Ph	Pd	Ag*	Cd	In	*Sn*	Sb
Cs	Ba*	La**	Hf	Ta	W*	Re	Os	Ir	Pt*	Au*	*Hg*	Tl*	*Pb*	*Bi*
	Ra	Ac	*Th*	Pa	U									

** Die Seltenen Erden geben nach CHENG[3] in wäßriger Phase auch Färbungen.

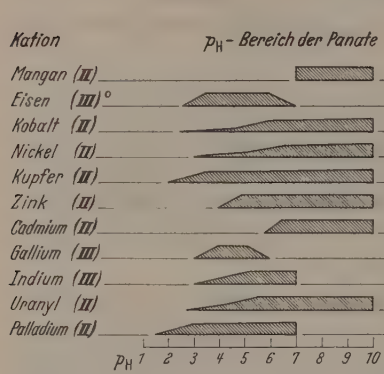
Aus der Aufstellung ersieht man, daß alle Metalle, die Panate bilden, mit Ausnahme von Uran eng im Periodischen System zusammen liegen.

CHENG[3] hat schon beobachtet, daß die Bildung der Panate sehr vom p_H-Wert abhängig ist. Um ein genaues Bild hierüber zu erlangen, wurden zwischen p_H 2 bis p_H 10 weitere Untersuchungen durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 2 angegeben. Man sieht, daß schon Gruppeneinteilungen möglich sind, wenn bestimmte p_H-Werte eingehalten werden.

Die Panate sind rot bis braunrot gefärbt, eine Ausnahme bildet lediglich die grüne Färbung des Palladiums. Aus den angegebenen spezifischen Extinktionen ist zu ersehen, daß die Empfindlichkeit der einzelnen PAN-Elemente doch ziemlich unterschiedlich ist. Daß es sich um eine annähernd stöchiometrische Reaktion handelt, zeigen die Unterschiede

Tabelle 2


Kation
p_H - Bereich der Panate
Färbung des Panats
Spez. Extinktion*
Molare Extinktion**
Mangan (II) rot 0,73 40
Eisen (III)° braunrot 0,28 16
Kobalt (II) braunrot(grün) 0,46 27
Nickel (II) rot 0,80 47
Kupfer (II) rotbraun 0,70 45
Zink (II) rotorange 0,86 56
Cadmium (II) rotorange 0,45 51
Gallium (III) rot 0,22 16
Indium (III) rot 0,25 36
Uranyl (II) braunrot 0,08 19
Palladium (II) grün
p_H 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

▨ = 100% der angegebenen spez. Extinktion (Richtwerte).

* Spez. Extinktion = maximale Extinktion von 1 μg Metall in 1 ml Chloroform mit 1 cm Schichtlänge gemessen.

** Molare Extinktion = Spez. Extinktion × Atomgewicht.

° Eisen (II) wird auch noch bei höheren p_H-Werten angezeigt.

zwischen molarer und spezifischer Extinktion. Bei praktisch konstanter molarer Extinktion sind die spezifischen Extinktionen entsprechend dem Atomgewicht verschieden. Ein typisches Beispiel zeigt die folgende Aufstellung:

	Spez. Extinktion	Atomgewicht	Molare Extinktion
Cadmium · · ·	0,45	112,4	0,45 · 112,4 = *51*
Zink · · · · ·	0,86	65,4	0,86 · 65,4 = *56*

Alle braunroten Färbungen liegen in der molaren Extinktion tiefer, was wahrscheinlich mit der Empfindlichkeit des Filters zusammenhängt. Die niedrige molare Extinktion des roten Galliumpanats dürfte darauf hinweisen, daß Gallium nur teilweise reagiert.

Bildung und Zerlegung der Panate in Gegenwart von Maskierungsmitteln

Wie bei anderen Kationenanalysen[1,2], bei denen organische Reagentien benutzt werden, läßt sich auch die Bildung der Panate durch Zugabe der bekannten Maskierungsmittel selektiver gestalten. Kaliumcyanid

maskiert in wäßriger Lösung Kupfer, Nickel, Cadmium, Zink, Kobalt, Palladium und zweiwertiges Eisen. Zink und Cadmium lassen sich durch Formalin aus dem Cyanidkomplex befreien; die dann für die Panatbildung notwendigen besonderen Bedingungen werden weiter unten beschrieben.

Ammoniumfluorid verhindert die Bildung des Eisenpanats, ohne die Chelatbildung der meisten anderen Kationen zu stören. Durch Thiosulfat wird die Bildung des Kupferpanats weitgehend unterdrückt.

ÄDTA verhindert in wäßriger Lösung die Panatbildung von allen untersuchten Metallen, ist hier also als Selektivreagens wertlos. Anders sieht es aus, wenn man die Chloroformlösung der Panate mit ÄDTA schüttelt. In diesem Falle sind die meisten Panate beständig, nur einige zerfallen unter Rückbildung des gelben Farbstoffes.

Tabelle 3. *Wirkung von Reagentien auf Panate in Chloroform*

Kation als Panat	Acetatpuffer pH 6	0,02 n Schwefelsäure	0,01 n Carbaminatlösung	0,01 n ÄDTA-Lösung	0,05 m Kaliumcyanidlösung
Mangan	+	+	(−)	−	−
Eisen	−	−	−	−	−
Kobalt	−	(−)	−	−	(−)
Nickel	−	−	−	−	−
Kupfer	+	+	+	+	(+)
Zink	(−)	+	−	−	−
Cadmium	+	+	+	−	+
Gallium	−	−*	+	+	−
Indium	−	+	+	+	−
Uranyl	−	−	(−)	−	−
Palladium	−	−	+	−	+

+ Entfärbung (gelb); − keine Änderung; ( ) nicht quantitativ; * geht unverändert in die wäßrige Phase.

Ähnliche Effekte werden auch durch 30 sec langes Schütteln mit schwachen Säuren, Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung oder Kaliumcyanidlösung erzielt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Störung durch Anionen und Oxydationsmittel

Cheng[3] hat bereits den Einfluß einer größeren Zahl von Anionen untersucht und als unschädlich angegeben: Arsenat, Arsenit, Nitrit, Nitrat, Chlorid, Bromid, Jodid, Fluorid, Sulfat, Sulfit, Perchlorat, Phosphat, Wolframat, Molybdat, Bromat, Borat, Acetat, Citrat, Tartrat, Oxalat, Cyanid, Thiosulfat, Thiocyanat und Malonat.

Bei unseren Versuchen sind ebenfalls keine Störungen durch Anionen festgestellt worden. PAN ist im Gegensatz zu anderen organischen

Reagentien — wie z.B. Dithizon — weitgehend gegen Oxydationsmittel beständig. Durch starke Oxydationsmittel können allerdings Störungen auftreten.

Analysengänge

Ähnlich wie früher[2] für Eriochromschwarz und Eriochromcyanin beschrieben, lassen sich aus den vorstehenden Ergebnissen Analysengänge aufstellen, die nur auf Grund beobachteter Farbänderungen die Identifizierung einzelner Metallkationen gestatten.

1. Alkalische Gruppe (p_H 10). Man bringt die Prüflösung mit Ammoniakpuffer (b) auf p_H 10, versetzt mit Farblösung (c), schüttelt 30 sec und extrahiert dann mit Chloroform. Die Chloroformlösung wird 30 sec mit den angegebenen Reagenslösungen geschüttelt.

Ionen in wäßriger Lösung	Ni	Co	Cu	Zn	Cd	Mn	UO_2	Pb*	Hg^{2+}	Sn^{2+}
Färbung der Panate	rot	braun-rot	rot-braun	rot-orange	rot-orange	rot	braun-rot	rot	rot	rosa
mit Chloroform extrahierbar	Ni	Co	Cu	Zn	Cd	Mn	UO_2			
+ ÄDTA (g)	—	—	+	—	—	—	—			
+ Carbaminat (h)	—	—		—	+	—	—			
+ Puffer (a)	—	—		—		+	—			
+ Säure (f)	—	—**		+			—**			

* läßt sich im Gegensatz zu Hg^{2+} und Sn^{2+} mit Amylalkohol ausschütteln (rot).
** siehe Einzelnachweise.
+ Entfärbung (gelb); — keine Änderung; Fe^{2+} würde im Gegensatz zu Fe^{3+} auch eine Färbung (braun) geben.

2. Mittlere Gruppe (p_H 6). Man versetzt die schwachsaure Prüflösung mit 1 ml Acetatpuffer. (Bei Gegenwart von UO_2 kein Natriumsalz!) und verfährt weiter wie unter 1. beschrieben.

Kationen im Chloroformextrakt	Ni	Co	Cu	Zn	Fe	UO_2	In*	Pd
Färbung der Panate	rot	braun-rot	rot-braun	rot-orange	braun-rot	braun-rot	rot	grün
+ Kaliumcyanid (e)	—	—	+	—	—	—	—	+
+ ÄDTA (g)	—	—		—	—	—	+	
+ Carbaminat (h)	—	—		—	—	—		
+ Säure (f)	—	—**		+	—***	—**		

Eventuell können noch größere Mengen Cadmium und Gallium eine Rotfärbung erzeugen.
* Zersetzt sich langsam, beim Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff bleibt das rote Panat in der wäßrigen Phase.
** Siehe Einzelnachweise.
*** In Gegenwart von Ammoniumfluorid keine Färbung.
+ Entfärbung (gelb); — keine Änderung

3. Saure Gruppe (p_H 3). Die Prüflösung (~ 10 ml) wird mit 1 ml 40%iger Essigsäure und 1 ml 1%iger Ammoniumfluoridlösung versetzt, dann weiter behandelt wie unter 1. beschrieben. (Ammoniumfluorid wird zur Maskierung von Eisen und Uran zugesetzt.)

	Cu	Co	Pd	
Chloroformextrakt	braunrot	grün	grün	
+ ÄDTA (g)	+	—	—	+ Entfärbung (gelb)
+ Carbaminat (h)	—	—	+	— keine Änderung

Einzelnachweise

1. Zink und Cadmium. Die beiden Elemente lassen sich selektiv durch Maskieren mit Kaliumcyanid und anschließendem Demaskieren mit Formaldehyd[6] bestimmen.

Damit diese bekannte Reaktion auch mit PAN gelingt, muß allerdings die Zugabe der Reagentien genau in der unten angegebenen Reihenfolge durchgeführt werden.

Störionen sind nur Mangan und Uranyl; sie lassen sich aber vor der Demaskierung extrahieren.

Cadmium und Zink können durch ihre unterschiedliche Beständigkeit gegen Carbaminatlösung getrennt werden.

Durchführung. Man versetzt die schwach saure Probelösung mit 1 ml Ammoniakpuffer (b) sowie 5 ml Kaliumcyanidlösung (d) und verdünnt auf 20 ml. Dann fügt man Farblösung (c) zu, schüttelt 30 sec*, versetzt mit 10 ml Chloroform und schüttelt 1 min*. Die organische Phase läßt man ab und verwirft sie (etwaige Färbung stammt von Mangan oder Uranyl). Die wäßrige Phase versetzt man mit 1 ml Farblösung (c), mischt, gibt 0,2 ml 20%ige Formalinlösung zu, schüttelt 30 sec, versetzt mit 10 ml Chloroform, schüttelt 1 min (Chloroformphase rot = Zn + Cd), gibt 10 ml Carbaminatlösung (h) zu und schüttelt 30 sec (Chloroform rot = Zn; Abnahme der Rotfärbung = Cd).

* diese beiden Punkte weglassen, wenn kein Mangan oder Uranyl zu erwarten ist. Bei sehr großem Überschuß dieser beiden Elemente können bei der Vorextraktion schon Cd und Zn verloren gehen.

2. Mangan. Mangan läßt sich bei p_H 8—10 selektiv in Gegenwart von Kaliumcyanid bestimmen. Wenn die Reaktion nahezu quantitativ verlaufen soll, darf nicht viel Cyanid im Überschuß vorhanden sein. Nur Uran könnte stören, es ist aber im Gegensatz zum roten Manganpanat braun gefärbt und gegen 0,02 n Schwefelsäure weitgehend beständig.

Durchführung. Man versetzt die schwach saure Probelösung (etwa 15 ml) mit 2 ml Ammoniakpuffer (b) und 2 ml Kaliumcyanidlösung (d), schüttelt 30 sec, fügt dann 1 ml Farblösung (c) sowie Chloroform zu und schüttelt 1 min (rot = Mn).

3. Uranyl. Uranyl läßt sich bei p_H 6 in Gegenwart von Kaliumcyanid selektiv bestimmen. Zum Abpuffern dürfen natürlich keine Natriumsalze verwendet werden, da auch noch sehr dünne Uranylkonzentrationen zum Teil ausgefällt werden. Eisen kann nicht mit Ammoniumfluorid maskiert werden, da bei diesem p_H-Wert auch die Bildung des Uranylpanats unterdrückt wird. Man schaltet Eisen am besten durch Überführung

in die zweiwertige Form aus, da es dann auch einen Cyanidkomplex bildet. Einziges Störion ist dann Indium; durch Schütteln des Chloroformextraktes mit Carbaminat läßt sich aber das Indiumpanat zerstören, während der Chelatkomplex des Urans beständig ist.

Durchführung. Man versetzt die schwach saure Probelösung (~ p_H 4) mit 2 ml KCN-Lösung (d) (geringfügige HCN-Entwicklung, Abzug!). Der p_H-Wert soll jetzt 5,5—6,5 betragen, sonst muß man mit Kalilauge weiter neutralisieren. Dann gibt man Farblösung (c) zu, schüttelt 30 sec, versetzt mit Chloroform und schüttelt 1 min (braunrot = Uranyl).

4. Indium. Das Indiumpanat wird in einem ziemlich engen Bereich bei p_H 6 gebildet. Durch Chloroform läßt es sich extrahieren, ist in organischer Lösung aber nicht beständig. Verwendet man zum Ausschütteln Tetrachlorkohlenstoff, so werden nur der überschüssige Farbstoff und die übrigen Panate extrahiert, während Indium als rote Färbung in der wäßrigen Phase bleibt. Bei größerem Überschuß der mit Cyanid maskierbaren Metalle kann vor dem Anfärben etwas Kaliumcyanid zur Tarnung zugesetzt werden. Das Indiumpanat ist in wäßriger Lösung gut beständig, es darf aber nicht filtriert werden, da der rote Farbstoff von Cellulose absorbiert wird. Leider ist das Indiumpanat gegen Tetrachlorkohlenstoff so unbeständig, daß es auch schon beim Ausschütteln langsam zerstört wird. Eine quantitative Bestimmung ist nur schlecht durchzuführen, da man zwar die Schütteldauer, nicht aber die Schüttelintensität genau dosieren kann.

Durchführung. Man versetzt die schwach saure Probelösung (~ 10 ml, p_H 3) mit 1 ml Farblösung (c), mischt, fügt 2 ml Acetatpuffer (a) zu, schüttelt 1 min, versetzt mit Tetrachlorkohlenstoff und schüttelt 10 sec (wäßrige Phase rot = In).

5. Gallium. Gallium läßt sich in einem engen Bereich um p_H 4,5 erfassen. Durch Schütteln des Chloroformextraktes mit schwachen Säuren wird das rote Galliumpanat in die wäßrige Phase übergeführt. Dieser Nachweis ist absolut selektiv, läßt sich aber schlecht quantitativ auswerten, da sich das Panat in saurer Lösung langsam zersetzt.

Durchführung. Man versetzt die schwach saure Probelösung (~ 10 ml) mit 0,5 ml Essigsäure (~ 40%) sowie 1 ml Farblösung (c), mischt, gibt 2 ml Acetatpuffer (a) zu, schüttelt 1 min, versetzt mit Chloroform und schüttelt wieder 1 min. Man läßt die rote Chloroformlösung ab und schüttelt mit 0,001 n Salpetersäure oder 0,01 n Schwefelsäure 15 sec (wäßrige Phase rot = Ga).

6. Kobalt. Kobalt bildet zwischen p_H 4—10 ein braunrotes Panat, während im stärker sauren Bereich eine grün gefärbte Verbindung entsteht. Cheng[3] stellte fest, daß die grüne Verbindung aus 2 Molekülen PAN und 1 Atom Kobalt gebildet wird. Damit läßt sich Kobalt „umfärben" und diese Reaktion für einen selektiven Nachweis auswerten. Nur Palladium könnte stören. Das Palladiumpanat ist aber gleich grün und kann durch Carbaminat beseitigt werden.

Durchführung. Man versetzt die schwach saure Lösung (p_H 4—5) mit Farblösung (c) und mischt (rotbraun — Kobalt und andere Metallpanate). Dann gibt man einige Tropfen Salzsäure (1:1) (p_H 1) zu und mischt wieder (grün = Co).

Zusammenfassung

1-(2-Pyridyl-azo)-2-naphthol gibt mit einer Reihe von Metallkationen gefärbte Chelatkomplexe, die sich zum Teil mit organischen Lösungsmitteln extrahieren lassen. Durch systematische Prüfung wurden die für die Chelatbildung günstigsten p_H-Bereiche ermittelt. Durch Maskierung und/oder durch Zerlegung der gebildeten Chelate mit spezifischen Reagentien lassen sich selektive Nachweise im Mikrogrammbereich durchführen. Es werden spezifische Bestimmungen für Zink, Cadmium, Mangan, Indium, Gallium, Uranyl und Kobalt mitgeteilt. Auch Kupfer, Palladium und Nickel lassen sich gut nachweisen.

Literatur

[1] Abrahamczik, E.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 104 (1951); vgl. diese Z. **134**, 120 (1951/52). — [2] Berger, W., u. H. Elvers: diese Z. **154**, 114 (1957). — [3] Cheng, K. L., u. R. H. Bray: Analyt. Chemistry **27**, 782 (1955); vgl. diese Z. **149**, 138 (1956). — [4] Flaschka, H., u. H. Abdine: Chemist-Analyst **45**, 2 (1956); vgl. diese Z. **155**, 115 (1957). — [5] Iwantscheff, G.: Das Dithizon und seine Anwendungen. Verlag Chemie, Weinheim 1958. — [6] Kinnunen, I., u. B. Merikanto: Chemist-Analyst **41**, 76 (1952); vgl. diese Z. **143**, 212 (1954).

Dr. W. Berger, Hamburg-Altona, Grünebergstraße 11

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. G. Charlot, *Modern Electroanalytical Methods. Proceedings of the International Symposium on Modern Electrochemical Methods of Analysis, Paris, 1957.* XII, 186 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1958. Preis 24,— s.

Der mit einer Adresse von T. P. Hoar und einer Einführung von I. M. Kolthoff versehene Bericht enthält den Text der Vorträge, die auf der Pariser Tagung der Sektionen für analytische und physikalische Chemie der internationalen Union für reine und angewandte Chemie (I.U.P.A.C.) gehalten worden sind. Die Titel der Vorträge sind: H. A. Laitinen und H. C. Gaur, *Chronopotentiometrie in geschmolzenen Lithium-Kaliumchloriden*; H. L. Kies, *Amperometrie mit zwei Indicatorelektroden*; R. Gauguin, *Potentiometrie mit konstanter Stromstärke*; A. Peter und J. Coursier, *Stromstärke-Spannungskurven in Ionenaustauschern*; F. Čůta, *Coulometrische Bestimmungen*; R. D. Weaver and G. C. Whitnack, *Die millicoulometrische Methode für n-Werte*; P. S. Tutundžić, *Coulometrie und das Coulomb als universelle Urtitersubstanz*; P. Delahay and I. Trachtenberg, *Adsorptionskinetik*

und Elektrodenprozesse; D. L. Love, *Neue Techniken bei radiochemischen Bestimmungen unter Verwendung polarographischer Methoden*; G. Mamantov, P. Papoff und P. Delahay, *Voltammetrie*; I. M. Kolthoff und Y. Okinaka, *Faktoren, die bei der quantitativen Polarographie mit der rotierenden Quecksilber-Tropfelektrode zu beachten sind*; N. Tanaka, T. Koizumi, T. Murayama, M. Kodama und Y. Sakuma, *Anwendung der rotierenden Quecksilber-Tropfelektrode bei polarographischen Analysen und amperometrischen Titrationen in mikromolarer Lösung*; W. Kemula und Z. Kublik, *Anwendung des hängenden Quecksilbertropfens zur Bestimmung minimaler Mengen verschiedener Ionen*; M. Ishibashi und T. Fujinaga, *„Current scanning"-Polarographie an der tropfenden Quecksilberelektrode*; G. C. Barker, *„Square-wave"-Polarographie und verwandte Methoden*; R. Kalvoda, *Oscillopolarographische Mikroanalyse*; H. Berg und K. H. König, *Polarographische Untersuchungen cytostatischer Chinonderivate*; R. Pleticha, *Polarographie und Oscillographie des Vitamins B_1 vom analytischen Standpunkt*; F. Oehme, *Anwendungsmöglichkeiten der Hochfrequenzmeßtechnik in der analytischen Chemie*; Y. Conseiller und J. Courteix, *Anwendung der Hochfrequenztitration für Titrationen in wasserfreiem Medium*; V. S. Griffiths, *Neuere Methoden zur Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit*; A. Schleicher, *Neue Theorie der Elektrolyse und der Redoxydationen*.

A. Kurtenacker

K. Schwabe, *Fortschritte der p_H-Meßtechnik*. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage. 296 Seiten mit 99 Abbildungen. VEB-Verlag Technik Berlin 1958, Preis in Ganzlederin DM 18.—.

Der Inhalt des vorliegenden Bandes ist wesentlich umfassender als sein Titel vermuten läßt. In der Einführung wird der Leser mit der Definition des p_H-Begriffes und den theoretischen Meßproblemen vertraut gemacht. Es folgt ein Kapitel über nichtelektrometrische p_H-Meßmethoden, nämlich katalytische und colorimetrische Verfahren. Den Hauptteil des Buches nehmen elektrometrische p_H-Meßmethoden ein. An Meßelektroden werden hier die Wasserstoffelektrode, die Chinhydronelektrode und andere organische Redoxverfahren, Metall-Metalloxyd-Elektroden und die Glaselektrode besprochen. Es folgen Ausführungen über Bezugselektroden, Meßgeräte für elektrometrische p_H-Messungen und über Registrierung und Regulierung des p_H-Wertes.

In 4 Anhängen werden Formeln zur näherungsweisen Berechnung des p_H-Wertes aus der Elektrolytkonzentration, p_H-Werte von Puffergemischen, Tabellen zur p_H-Messung mit Farbindicatoren und Formelzusammenstellungen für elektrometrische p_H-Messungen wiedergegeben. Autorenverzeichnis, Register und 4 Nomogramme bilden den Schluß.

Die grundsätzlichen Ausführungen über die p_H-Meßtechnik, die kritischen Bemerkungen zur Meßgenauigkeit und die Behandlung bewährter moderner Methoden werden dem Leser von hohem Nutzen sein. Dem Buch ist eine weite Verbreitung im analytischen Laboratorium zu wünschen. W. Schneider

J.-A. Gautier, *Mises au point de Chimie Analytique pure et appliquée et d'Analyse Bromatologique*. Fünfte Serie. 162 Seiten mit 65 Abbildungen. 1957. Preis 2500,— fr. — Sechste Serie. 172 Seiten mit 60 Abbildungen. 1958. Preis 2600,— fr. Verlag Masson & Co., Paris.

Die 5. Serie enthält folgende Beiträge[1]: E. André, *Übersicht über die chemischen Methoden zur Analyse von Fetten*; G. Charlot, *Coulometrische Analyse* (Prinzip und Ausführung mit kontrolliertem Potential, sowie mit konstanter Stromstärke); P. Darmon, *Biologische Prüfung auf die Antiseptica im Wein* (Beschreibung der Methoden von Artigas und Jane, Kluyver-Mossel, de Clerk, Aubert und

Jerumanis); P. Dupaigne, *Analyse der Fruchtsäfte* (Besprechung aller in Frage kommenden Methoden, 621 Literaturhinweise); R. Pottier, *Anwendung nichtstöchiometrischer Beziehungen in der quantitativen Analyse* (Bestimmung von reduzierenden Zuckern, Ascaridol, Coffein, Vanillin, Butandiol-2,3, Chloral); J.-E. Dubois, *Die Polarovoltrie und die Polarammetrie* (Neue elektrochemische Analysenmethoden allgemeiner Anwendbarkeit; Anwendungsbeispiele auf anorganischem und organischem Gebiet).

Die Beiträge der 6. Serie sind: P. Devillers, *Analyse der zuckerhaltigen Industrie- und Handelsprodukte*: *Ionenaustauscher und Chromatographie*; Cl. Duval, *Analytische Anwendungen der Thermogravimetrie* (Auszug aus den Arbeiten des Verf. mit Zusammenstellung aller bis 1. 6. 57 veröffentlichten Arbeiten); J.-A. Gautier, *Analytische Chemie und Kontrolle der Arzneimittel*; H. Renault, *Bestimmung der Radioelemente in der Biologie und Radiotoxikologie* (Messung der Verseuchung der Atmosphäre und der Wässer, Bestimmung von Radon in der Luft, der langlebigen Strahler im Staub, von Strontium-90 im Wasser, Messung der radioaktiven Verseuchung im tierischen und menschlichen Körper); J. Renault, *Natriumtetraphenyloborat als analytisches Reagens*; J.-P. Wolff, *Physikalisch-chemische Methoden zur Analyse von Fetten* (Ausführliche Übersicht über die in Betracht kommenden Verfahren, 86 Literaturzitate).

[1] Frühere Serien vgl. diese Z. **160**, 380 (1958). A. Kurtenacker

Flammenphotometrie. R. D. Bond und H. C. T. Stace[1] erörtern die *Vor- und Nachteile von Interferenz- und Farbfiltern* für die Zwecke der Flammenphotometrie. Für 7 im Handel erhältliche Filterkombinationen aus Absorptions- und Interferenzfiltern zur Isolierung der Natrium D-Linie und ein Gelatine-Absorptionsfilter für den gleichen Zweck werden alle wesentlichen Daten wie Maximum der Durchlässigkeit (in Prozent), Bandbreite, Lage der Extremwerte der Durchlässigkeit nach der Wellenlänge, usw. gemessen. Mit diesen Filtern werden *Natriumbestimmungen in Lösungen von LiCl, KNO_3, RbCl, CsCl und $CaCl_2$* durchgeführt und die Korrekturen verglichen, die zur Ermittlung der richtigen Na-Werte erforderlich sind. Der gemessene scheinbare Na-Wert wird insoweit durch die Emission des störenden Ions beeinflußt, wie die benutzte Filterkombination an der Störstelle durchlässig ist. Ein erstes Filter mit 34% Durchlässigkeit für Natrium D besitzt 0,6% Durchlässigkeit für die Li-Linie, entsprechend 1,8% des für die Natriumlinie geltenden Betrages. Für ein zweites Filter beträgt dieser Wert nur 1,1%. Damit müßte, betrachtet man nur die eine Störung, der Fehler des ersten Filters 1,6mal größer sein als der des zweiten. Experimentell wurde der Faktor 1,2 gefunden, was als gute Übereinstimmung betrachtet wird, da ja nur eine Störstelle berücksichtigt wurde. Allgemein wird der Nutzen hervorgehoben, den die Kenntnis aller Filterdaten für die Beurteilung von Störmöglichkeiten durch gleichzeitig anwesende Ionen in der Flammenphotometrie bedeutet.

[1] Analyst **83**, 679—683 (1958). C.S.I.R.O., Adelaide (Süd-Australien).
S. Eckhard

Gaschromatographie. Bei der *gaschromatographischen Trennung polarer Verbindungen an wenig polaren stationären Flüssigkeiten* treten asymmetrische Banden („Schwanzbildung") auf. E. C. Ormerod und R. P. W. Scott[1] haben diese Adsorptionserscheinung durch Imprägnierung des inerten Trägermaterials mit Silber bzw. Gold vermindert. — Die *Versilberung* des verwendeten Schamottemehls (Johns-Manville-C_{22}) erfolgt nach dem „Rochelle-Salt"-Verfahren[2]. Man behandelt 10 g Schamottemehl mit 100 ml der Silberlösung und entgast mit Unterdruck. Nach Zugabe von 100 ml Reduktionslösung rührt man 10 min. Man bringt so 4 g oder

10 g Silber auf die Trägersubstanz. — Zur *Vergoldung* wird das Schamottemehl mit einer Lösung von 1 g Gold als Chlorid in absolutem Alkohol angeteigt, die Mischung unter vermindertem Druck entgast und bei langsamem Durchströmen von warmer Luft der Alkohol abgetrieben. Bei 250° C wird danach Wasserstoff durchgeleitet, bis in dem austretenden Gas keine Salzsäure mehr nachgewiesen werden kann. Diese Operation wird 10mal wiederholt, bis etwa 6,5 g Gold niedergeschlagen sind. 15 Gew-% flüssige Phase (Apiezon L-Hochvakuumfett) werden auf die so erhaltenen versilberten bzw. vergoldeten Trägermaterialien gebracht. — An verschiedenen *Alkoholen* wird aufgezeigt, daß mit den Silber enthaltenden stationären Phasen symmetrische Banden erhalten werden können, während die Gold enthaltenden stationären Phasen keinen günstigen Effekt zeigen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 65—68 (1959). Benzole Prod. Ltd., Watford, Herts. (England). — [2] Hodgman, C. D.: Handbook of Chemistry and Physics 35th. Edit. 1953. E. Bayer

W. Kuhn, A. Narten und M. Thürkauf[1] beschreiben ein *Verfahren der Gaschromatographie, bei dem 2- und Mehrkomponentengemische kontinuierlich getrennt werden können.* Hierzu werden in einem Kanal eine flüssige und eine gasförmige Phase im Gegenstrom bewegt. Zwischen beiden Phasen findet die Verteilung des zu trennenden Gemisches statt. Durch einen längs des Kanals aufrechterhaltenen Temperaturgradienten gelingt es bei bestimmter Strömungsgeschwindigkeit infolge der Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten den Stofftransport an jeweils verschiedenen Stellen für die einzelnen zu trennenden Komponenten Null werden zu lassen. An diesen Stellen können die Komponenten in großer Reinheit abgezogen werden, wenn dabei die für den Gleichgewichtszustand notwendigen Strömungs- und Konzentrationsverhältnisse im Kanal nicht gestört werden. Die hier gegebenen Schilderungen werden physikalisch-chemisch begründet. Verff. beschreiben eine Apparatur, die nach diesen Prinzipien ein Gemisch (1:1) aus *Propionsäure und Buttersäure* trennt. Durch 2 Pumpen werden die beiden Phasen (Paraffinöl + 10% Stearinsäure von oben nach unten, Stickstoff in umgekehrter Richtung) in Bewegung gehalten. An Stelle eines längs des Kanals gleichbleibenden Temperaturgradienten werden 3 Teilstücke mit Öl-durchflossenen Mänteln auf verschiedenen Temperaturen gehalten (von unten nach oben 90, 70, 50° C). Der untere Teil des Kanals wurde auf 120° C geheizt. Zur innigen Durchmischung der Phasen ist der Kanal mit 2,5×2,5 mm-Wendeln aus V2A-Stahl gefüllt. Die Strömungsgeschwindigkeiten betrugen für die flüssige bzw. gasförmige Phase 1,87 g/min (2,25 ml/min bei 100° C, 1600 ml/min bei 20° C). Bei kontinuierlichem Betrieb wurden 0,1 ml Propionsäure/n-Buttersäuregemisch (1:1) je Stunde aus einer Bürette am oberen Ende des Kanals zugeführt. Nach einer Einstelldauer von etwa 3 Std konnten beide Säuren getrennt an den dafür vorgesehenen Stellen im Kanal in einer Reinheit von 95% entnommen werden. — Es werden Bedingungen diskutiert, bei denen eine Trennung sehr ähnlicher Substanzen durch kontinuierliche Gaschromatographie möglich ist. Die Methode läßt sich im Prinzip bei entsprechender Verlängerung des Kanals auf die kontinuierliche Trennung beliebig vieler Komponenten anwenden.

[1] Helv. chim. Acta **41**, 2135—2148 (1958). Physikal.-Chem. Inst., Univ. Basel (Schweiz). D. Jentzsch

L. J. Schmauch[1] diskutiert ausführlich den *Einfluß der Zeitkonstanten und der Strömungsempfindlichkeit von Detektoren der Gaschromatographie.* Für Detektoren, die nach dem Diffusionsprinzip arbeiten, hängt die Zeitkonstante τ vom Volumen des „Meßteiles" und von der Länge und dem Durchmesser des Diffusionskanals ab.

Die Zeitkonstante kann durch plötzliche Änderung der Konzentration einer Komponente bestimmt werden, wenn das Detektorsignal gegen die Zeit aufgetragen wird. Man bedient sich zur Auswertung der Gleichung $C_m = C_0\,(1 - e^{-t/\tau})$ (C_m Komponentenkonzentration, C_0 Konzentration an der Öffnung des Diffusionskanals, t Zeit). Für $C_m = 0{,}632\ C_0$ wird $\tau = t$, so daß τ aus einer Registrierung von C_m gegen t zu entnehmen ist. Für direkt durchströmte Detektoren gilt die Gleichung $C_m = C_0 \cdot F/V_d \cdot t$ (F Strömungsgeschwindigkeit, V_d Detektorvolumen). Zum Vergleich mit Diffusionsdetektoren kann τ nach der Gleichung $0{,}632 \cdot V_d/F$ gemessen werden. Bei der Beurteilung von Meßergebnissen sind die Zeitkonstanten des Verstärkers und Recorders zu beachten. — Es werden Meßergebnisse an verschiedenen Detektoren mitgeteilt und der Einfluß der Zeitkonstanten und Strömungsgeschwindigkeit bei den beiden Typen auf die Bandenform und das Auflösungsvermögen diskutiert. Zahlreiche Diagramme erläutern die funktionellen Zusammenhänge.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 225—230 (1959). Standard Oil Co., Whiting, Ind. (USA). D. Jentzsch

Papierchromatographie. H. Sulser[1] schlägt zur *quantitativen Auswertung von Radialpapierchromatogrammen* vor, die nach dem Entwickeln hergestellten Diapositive (6×6-Film zwischen 2 Glasplatten) unter einem Spektrallinienphotometer bezüglich der Schwärzung wie Emissionsspektrallinien auszumessen. Ergebnisse von Untersuchungen an *Rapsölfettsäuren* und Mischungen aus *Nierenfett* und *Rapsfett* bestätigen die Brauchbarkeit der Methode.

[1] Mitt.-Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **49**, 344—349 (1958). Eidg. Gesundheitsamt, Bern (Schweiz). D. Jentzsch

Über die Anwendung von radiochemischen Methoden in der analytischen Chemie gibt I. P. Alimarin[1] einen mit zahlreichen Beispielen belegten ausführlichen Überblick. (24 Literaturhinweise, hauptsächlich Arbeiten russischer Forscher.)

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 209—221 (1957) [Polnisch]. Vernadski-Inst. f. Geochem. u. analyt. Chem., Akad. Wiss., Moskau (UdSSR). M. Hřivnáč

Die Vollständigkeit der Phosphatabtrennung in der qualitativen Halbmikro-Analyse haben P. H. Bailey und R. W. C. Broadbank[1] mit Hilfe von radioaktivem Phosphor-32 nachgeprüft. Die Verff. weisen nach, daß die üblichen Abtrennungen mit *Eisen(III)-acetat* oder *Zinn* quantitativ sind, daß aber bei der Abtrennung mit *Zirkoniumnitrat* sehr darauf geachtet werden muß, daß kein Reagensüberschuß zugesetzt wird, weil sonst wegen der schlecht filtrier- und zentrifugierbaren Lösungen keine vollständige Abtrennung erreicht wird.

[1] Analyst **83**, 675—679 (1958). College Techn. a. Commerce, Leicester (England). Klaus Brodersen

Eine infrarotspektroskopische Methode zur Bestimmung der Kristallwassergehalte von Kristallhydraten beschreiben D. S. Gorbenko-Germanov, R. A. Zenkova und D. L. Bolotina[1]. Es werden die Absorptionsspektren im Gebiet von 0,8—2,5 μ aufgenommen. Zur Analyse wird die Bande H_2O_{fl} 5130 cm^{-1} verwendet. Die Substanzen werden mit geglühtem, fein gepulvertem Kaliumchlorid bei 220—230 kg/cm^2 zu Tabletten gepreßt. Es wird festgestellt, daß die Bande 5130 cm^{-1} bei den Kristallhydraten in einigen Fällen um 100—200 cm^{-1} verschoben und teilweise aufgespalten ist. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die Wassermoleküle tiefer in die Molekülsphäre eingedrungen sind. Als Eichsubstanz

wird $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ wegen seiner Stabilität benutzt. Die für $KEu(SO_4)_2 \cdot H_2O$, $KEu(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $K_3Eu(SO_4)_3 \cdot H_2O$, $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$, $Nd(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$ und $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ gefundenen Wassergehalte stimmen mit den berechneten Werten befriedigend überein.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 590—594 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
H. Nieswand

Untersuchungen über die Extraktion von Metallen mit anderen Metalldithizonaten stellten J. Minczewski und H. Maleszewska[1] an. Sie fanden, daß *Silber* aus seiner Lösung mit Kupferdithizonat extrahiert werden kann, da der Silberdithizonkomplex stabiler ist als der des Kupfers. Anschließend wird das Silber spektrophotometrisch bestimmt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 655—658 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Acad. Sci., Warschau (Polen). G. Denk

Bei der Bestimmung reduzierender Substanzen mit Tetrazolblau treten oftmals rote und purpurne Färbungen statt der indigoblauen auf. I. E. Bush und M. M. Gale[1] klären diesen Sachverhalt dahin auf, daß die andersartigen Färbungen auf Verunreinigungen der Tetrazolsalze zurückzuführen sind. Die Annahme älterer Autoren, daß es sich bei der Reaktion des Tetrazolsalzes (3,3′-Dianisol-bis-4,4′-[3,5-diphenyl]tetrazolchlorid) um anders gefärbte Zwischenprodukte handle, konnten die Verff. auf Grund eingehender Versuche widerlegen. Ganz reines Blau-Tetrazol gibt bei der Reduktion ein charakteristisches indigoblaues Formazan.

Abb. 1

Abb. 1. Palladiumwasserstoffelektrode mit horizontaler Membran nach Stock u. Mitarb.

Abb. 2. Palladiumwasserstoffelektrode mit vertikaler Membran nach Stock u. Mitarb.

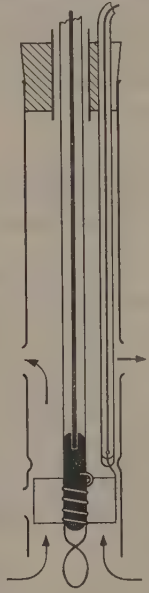


Abb. 2

[1] Analyst **83**, 532—536 (1958). Radcliffe Infirmary, Oxford (England). B. Rossmann

Zu acidimetrischen Titrationen in wäßrigen und in nichtwäßrigen Lösungen haben J. T. Stock, W. C. Purdy und Th. R. Williams[1] eine *verbesserte Palladiumwasserstoffelektrode* nach J. P. Schwing und L. B. Rogers[2] angegeben und erprobt. Die Verbesserung besteht im wesentlichen darin, daß die Palladiummembran (0,12 mm stark) leicht auswechselbar montiert ist (Abb. 1). Sie wird — als Kathode gegen die innere Hilfs-Platinelektrode in 0,1 n Schwefelsäure geschaltet — in die zu titrierende Lösung eingetaucht und durch Elektrolyse mit 1 Milliamp. laufend mit Wasserstoff beladen. Potentiometriert wird gegen eine gesätt. Kalomelelektrode. Die Palladiumelektrode spricht empfindlich auf Rühren an. Besser geeignet ist die 2×10 cm große Elektrode nach Abb. 2 mit einer vertikalen, zylinderförmigen, 10×40 mm großen Palladiumfolie, die am Glas innen anliegt und bei der die Hilfselektrode gleichzeitig zum Rührer ausgebildet ist. Bei Stromstärken von

1 Milliamp. entspricht die Potentialabhängigkeit dieser Elektrode der Beziehung nach NERNST erstaunlich gut (57,6 mV), ist im p_H-Bereich 2—12 linear und führt — extrapoliert — zum Standardpotential von 0,200 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Die Potentiale stellen sich innerhalb 1 min ein. In 95%igem Alkohol wird mit nur 0,1—0,2 Milliamp. elektrolysiert. Nicht ausführbar sind Titrationen, bei denen (z. B. bei Bernsteinsäure) Fällungen auftreten oder bei denen die Membran durch Filmbildung bedeckt wird. Sehr gute Ergebnisse werden bei *Titration organischer Basen in Dimethylformamid* erhalten.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 73—78 (1959). Univ. Stors, Conn. (USA). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 379 (1956); vgl. diese Z. **158**, 368 (1957).

A. CRUSE

Die hydrazinometrische Titration[1] kann nach A. BERKA und J. ZÝKA[2] mit Erfolg die jodometrische Bestimmung des Reagensüberschusses bei den indirekten bromometrischen Bestimmungsmethoden ersetzen, die auf Substitutions- und Additionsreaktionen beruhen. Es wird mit 0,05 m Hydrazinsulfatlösung gearbeitet, die sich als stabil bewährt hat. Potentiometrische Kontrolle erfolgt mit dem Elektrodensystem Platin—Kalomel oder Platin—Graphit. Man kann auch einen geeigneten Reagensüberschuß zusetzen und dann mit der Bromatlösung bis zur Zersetzung von Methylrot zurücktitrieren. In diesem Falle muß die Menge, die zur Zerstörung des Indicators nötig ist, vorher bestimmt und dann berücksichtigt werden. Als Beispiele werden die Bestimmung von Natriumsalicylat und von Resorcin beschrieben. Im Falle von Natriumsalicylat löst man die Einwaage von 0,2 g in 100 ml Wasser und verwendet 20 ml zur eigentlichen Bestimmung. Diesen setzt man 25 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung, 1 g KBr und 5 ml verdünnte Salzsäure zu. Nach 10 min Stehen im Dunkeln verfährt man weiter wie oben angegeben. Vom Resorcin werden etwa 500 mg in 100 ml Wasser gelöst, zur Bestimmung, die gleichartig durchgeführt wird, dienen 10 ml. 1 ml 0,1 n Kaliumbromatlösung entspricht 2,668 mg Natriumsalicylat, bzw. 1,835 mg Resorcin.

[1] Vgl. diese Z. **148**, 142 (1955/56); **150**, 368 (1956). — [2] Českoslov. Farmacie **8**, 17—18 (1959) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Univ. Prag.

Z. STEJSKAL

Die komplexometrischen Rücktitrationen mit Wismut- und Bleinitratlösungen sowie Pyrogallolrot und Brompyrogallolrot als Indicatoren haben M. MALÁT, V. SUK und M. TENOROVÁ[1] studiert. Beide Indicatoren zeigen scharfe Farbumschläge[2]. — Die 0,1 m Wismutlösung wird durch Auflösen von 48,51 g Wismutnitrat-pentahydrat in bidest. Wasser, Ansäuern mit 30—50 ml verdünnter Salpetersäure und Ergänzung auf 1 l mit bidest. Wasser, gewonnen. Die 0,1 m Bleisalzlösung erhält man durch Auflösen von 33,12 g Bleinitrat in mit Salpetersäure mäßig angesäuertem bidest. Wasser zu 1 l. Die Indicatoren löst man jeweils zu 0,05 g in 100 ml 50 Vol-% Äthanol. — *Durch Rücktitration mit Wismutnitratlösung* können bestimmt werden 1—10 mg Pd^{II} (bei größeren Mengen stört die Eigenfarbe der Lösungen), 2—35 mg Tl^{III}, 0,6—100 mg Fe^{III}, 0,1—170 mg In^{III}, 0,3 bis 85 mg Ga^{III}, 2—100 mg Bi^{III}. Es gelten die gleichen Bedingungen wie bei der komplexometrischen Wismutbestimmung[2]. Man verdünnt die zu untersuchenden Lösungen auf etwa 100 ml und fügt einen Überschuß an ÄDTA-Lösung zu. Mittels Salpetersäure oder verdünntem Ammoniak stellt man unter Kontrolle mit Universalindicatorpapier auf p_H 2—3 ein und versetzt mit 15 Tr. Indicatorlösung (Gelbfärbung). Den Komplexonüberschuß titriert man mit der Wismutnitratlösung von gleicher Molarität zum Farbumschlag nach Rot (Pyrogallolrot) bzw. Weinrot (Brompyrogallolrot) zurück. Hierauf setzt man noch einen geringen Überschuß an Wismutnitratlösung zu, der erneut mit ÄDTA-Lösung bis zu dem schärfer zu

beobachtenden Farbumschlag in Gelb zurücktitriert wird. Alkalien, Erdalkalien, Zn, Mn, Cd, Ag, Th^{I}, Be, Ge und die Seltenen Erden stören ebensowenig wie große Überschüsse an Ammonium-, Nitrat- und Chlorationen. Höhere Konzentrationen an Co, Cu, Ni, Cr und U stören wegen ihrer Eigenfärbung. In Anwesenheit kleinerer Mengen Ni, Al, Cu und Hg titriert man bei höherer Temperatur. Hg^{II} kann auch mit Ascorbinsäure reduziert werden. Die Pd-Bestimmung gelingt in Gegenwart von 5 mg Pt, 3 mg Rh oder 2 mg Ir. Tl^{I} ist mit Bromwasser zu Tl^{III} zu oxydieren. Tl und Fe können bei höherer Temperatur nicht titriert, daher auch nicht gegen Al oder Ni bestimmt werden. Zur Th-Bestimmung ist das Verfahren ungeeignet. — *Rücktitrationen mit Bleinitratlösung.* Bestimmbar sind 1—10 mg Pd^{II}, 0,6—30 mg *Ni*, 3—13 mg *Ga*, 1—23 mg In^{III}, 2—100 mg *Bi*, 1,5—35 mg Tl^{III}, 0,5—30 mg Fe^{III}, 0,5—10 mg V^{IV}, 0,6—16 mg Cu^{II}, 2—180 mg Th^{IV}, 0,5—30 mg *Co* und 2—200 mg *Pb*. Nach Zusatz eines Überschusses an Komplexonlösung zur auf 100 ml verdünnten Lösung der Metallnitrate versetzt man mit 15 Tr. Indicatorlösung. Ist die Lösung sauer, so färbt sie sich gelb, nach Zugabe von verdünntem Ammoniak rot (p_H 5), worauf man 5—6 ml 20%ige Natriumacetatlösung zufügt. Hierauf titriert man mit der Bleinitratlösung gleicher Molarität bis zum Umschlag von Rot nach Violett (Pyrogallolrot) oder von Weinrot nach Blauviolett (Brompyrogallolrot). Zweckmäßig gibt man auch in diesen Fällen Meßlösung im Überschuß zu und titriert diesen mit Komplexon zurück. Große Mengen von Ca, Sr, Ba und Mg stören nur bei Verwendung von Pyrogallolrot nicht. K, Li, Ag und Cr und Ammonium sind in nicht zu hohen Konzentrationen, Chlorid-, Chlorat- und Nitration auch in 1000fachem Überschuß, Sulfation in bis zu 500fachem Überschuß ohne Einfluß. Im Falle von Tl, Fe und Bi stellt man den p_H-Wert erst nach Zugabe der Komplexonlösung ein, um Hydrolyse und Oxydation des Indicators zu vermeiden. — Die beschriebenen Verfahren sind mit Erfolg zur In-Bestimmung in einer In-Ag-Legierung (1 + 9) angewendet worden.

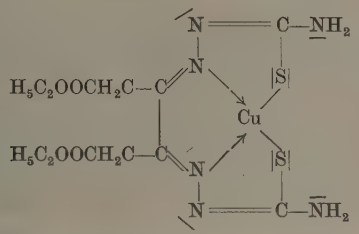
[1] Chem. Listy **52**, 2405—2407 (1958) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR). — [2] Suk, V, M. Malát u. A. Jeníčková: Chem. Listy **49**, 1798 (1955). — Jeníčková, A., V. Suk u. M. Malát: Chem. Listy **50**, 760 (1956); vgl. diese Z. **153**, 225 (1956); **155**, 283 (1957). H. Freytag

In Fortführung früherer Arbeiten über die thermische Beständigkeit von Substanzen, die für Maßlösungen verwendet werden[1], nehmen Cl. Duval, C. Wadier und Y. Servigne[2] die Thermolysekurven von 12 weiteren Verbindungen auf. Die Aufheizgeschwindigkeit beträgt 300° C/Std. Ferner werden von den Produkten die Infrarotspektren mitgeteilt. — *Nitrilotriessigsäure* ist bis 286° C beständig. — $SrS_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ gibt zwischen 70 und 180° C Wasser ab; bei 240° C wird Schwefel ausgeschieden, über 700° C liegt $SrSO_4$ vor. Für analytische Einwaagen darf das Salz nicht über 170° C erhitzt werden. — $NaNO_2$ ist bis 538° C beständig, bei 750° C ist es in Na_2O übergegangen. — *Phosphormolybdänsäure,* mit etwa 36 m H_2O, geht bei 116° C in das bis 412° C beständige Trihydrat über. Zwischen 477 und 757° C findet völlige Entwässerung statt; darüber sublimiert MoO_3. — $Na_2H_3JO_6$ ist bis 207° C beständig. — $K_2S_2O_8$ verliert ab 230° C Sauerstoff und geht in Pyrosulfat über. — $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ hat zwischen 38 und 118° C die der Formel entsprechende Zusammensetzung, dann geht es in Al_2O_3 über. — $Na_2S_2O_7$ spaltet bei 197° C SO_3 ab. — $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ ist bis 54° C stabil, spaltet bis 310° C in 3 Stufen sein Wasser ab und liegt zwischen 308 und 524° C als $NH_4[Al(SO_4)_2]$ vor. Bei weiterem Erhitzen sublimiert Ammoniumsalz. — $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ verliert zwischen 26 und 140° C Wasser; ab 720° C liegt Fe_3O_4 vor. — $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ ist bis 80° C beständig. Zwischen 192 und 310° C findet Wasserabgabe und Oxydation zu $NH_4[Fe(SO_4)_2]$ statt, schließlich sublimiert Ammoniumsalz und der Rückstand

geht über Fe_2O_3 ab 750° C in Fe_3O_4 über. — $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ hat bei 211° C das Wasser verloren, liegt dann bis 435° C als Komplex $NH_4[Fe(SO_4)_2]$ vor und geht schließlich ebenfalls in Fe_3O_4 über. — Bei den *IR-Spektren* wurden folgende Linien und Banden gemessen: *Nitrilotriessigsäure* 1742 (Carboxylgruppe), 722, 730, 745, 865, 902, 966, 1010, 1074, 1206, 1238, 1335 cm^{-1}. — $SrS_2O_3 \cdot H_2O$ 1019, 1113, 1166 cm^{-1}. — $NaNO_2$ 825 cm^{-1}; in wäßriger Lösung 1240, 1338 cm^{-1}. — *Phosphormolybdänsäure* 791—832, 899, 959, 982, 1061, 1626 cm^{-1}. — $Na_2H_3JO_6$ 761, 882, 916, 1150, 1206, 1644 cm^{-1}. — $K_2S_2O_8$ 900, 1059, 1254 cm^{-1}. — $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 808 bis 858, 1626 cm^{-1}. — $Na_2S_2O_7$ 856, 895, 1040, 1060, 1074, 1166, 1245 cm^{-1}. — $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 918, 1017 cm^{-1}. — $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 1103 (SO_4), 812—828, 887, 988, 1016, 1150 cm^{-1}. — $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 980 (komplex gebundenes SO_4), 1385, 1475 cm^{-1}. — $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 993, 1063, 1373, 1450, sehr schwache Banden bei 871, 887, 1137, 1174, 1216 cm^{-1}.

[1] Duval, Cl., C. Wadier u. Y. Servigne: Anal. chim. Acta **16**, 545 (1957); vgl. diese Z. **161**, 202 (1958). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 20—25 (1959). École Nat. Sup. Chimie, Paris (Frankreich). G. Denk

Eine Verbindung, die mit Schwermetallsalzen innere Komplexe bildet, haben W. Górski, M. Żołnierowicz und T. Lipiec[1] dargestellt, indem sie 1 Mol des *Diäthylesters der β,γ-Dioxybutan-α, δ-dicarboxylsäure*, gelöst in Äthanol, *mit 2Mol Thiosemicarbazid*, gelöst in Wasser, reagieren ließen. Die aus Dioxan umkristallisierte Verbindung schmilzt bei etwa 210° C, wird aber schon bei 190° C braun. Sie ist löslich in Natronlauge, etwas löslich in Pyridin, Dioxan und Chloroform. Die Lösung in Dioxan gibt mit einer Anzahl von Schwermetallen farbige Niederschläge, die in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform und Aceton, eine gewisse Löslichkeit haben. Für analytische Zwecke dürfte die Reaktion mit Kupfer(II)-salzen geeignet sein. Aus saurer Lösung wird dabei ein braunroter Niederschlag erhalten, der in Äther oder Chloroform mit roter Farbe löslich ist und die Formel



hat. Mit der Lösung in Dioxan läßt sich *Kupfer* noch in einer Verdünnung von 1:100000, in Cyclohexan von 1:500000 nachweisen. Andere Kationen stören nicht. Die ammoniakalische Kupfersalzlösung gibt mit der Lösung des Reagenses in Natronlauge einen schwarzbraunen Niederschlag, der beim Trocknen metallisch glänzend wird. — Wird die Lösung des Reagenses zum Sieden erhitzt, so kristallisiert aus Äthanol ein fleischfarbenes Produkt mit dem Schmelzpunkt 162° C aus, welches die Ausgangskomponenten im Molverhältnis 1:1 enthält und welches mit den Metallionen keine Komplexverbindungen bildet. *Silber* wie auch *Quecksilber(I)* und *(II)* ergeben gelb-orange Färbungen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 647—650 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Med. Acad., Łódź (Polen). G. Denk

II. Analyse anorganischer Stoffe

Kalium. Bei der Kaliumbestimmung durch Fällung als $K_2Pb[Ni(NO_2)_6]$ mit anschließender colorimetrischer Bestimmung des Nickels mit Diacetyldioxim[1] hat nach neuen Versuchen von A. I. KRUPKIN und V. L. KONOVALOV[2] die Fällungstemperatur einen Einfluß auf die Ergebnisse. Es wird daher vorgeschlagen, die Temperatur während der Fällung mit einem Thermostaten auf 30 ± 1° C konstant zu halten. Bei höheren Temperaturen sind die Ergebnisse nicht mehr reproduzierbar. Im Intervall von 10—30° C ist die Abhängigkeit der Niederschlagsmenge von der Temperatur annähernd linear und kann daher entsprechend berücksichtigt werden.

[1] KRUPKIN, A. I.: Zavodskaja Laborat. **18**, 786 (1952); vgl. auch diese Z. **154**, 49 (1957). — [2] Zavodskaja Laborat. **24**, 1444 (1958) [Russisch]. H. NIESWAND

Zur Bestimmung des ^{137}Cs-Gehaltes von Spaltprodukten gehen F. AOKI, S. YAJIMA und T. KUROSAWA[1] folgendermaßen vor. Mehrere Proben gleichen Gehaltes an Spaltprodukten werden mit verschiedenen, aber bekannten Mengen an ^{137}Cs versetzt, in 5 n Salpetersäure gelöst, das Uran wird mit einer 1:1-Mischung aus Tributylphosphat und Diäthyläther extrahiert, die wäßrige Phase mit einem Mischbett-Anionenaustauscher in Carbonat- und Oxalatform behandelt und das Eluat mit einem Gamma-Scintillationsspektrometer in bezug auf die γ-Aktivität bei 0,66 MeV vermessen. Aus der graphischen Darstellung (γ-Aktivität bei 0,66 MeV/ zugesetzte Menge an ^{137}Cs) läßt sich durch Extrapolation der gefundenen Geraden auf die eine Achse (zugesetzte ^{137}Cs-Menge) mit Hilfe des Abstandes des Schnittpunktes dieser Geraden mit der Achse vom Koordinatenursprung die gesuchte ^{137}Cs-Menge in den Proben ermitteln. Um Störungen der Messung durch den Gehalt von ^{140}Ba—^{140}La zu vermeiden, läßt man die Spaltproduktproben möglichst lange altern; die Verff. haben mit 3 Jahre gealterten Proben gearbeitet.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **32**, 42—45 (1959). Government Chem. Ind. Res. Inst., Shibaya-ku, Tokyo (Japan). KLAUS BRODERSEN

Bei der Papierelektrophorese von ^{137}Cs in Tracerkonzentration in Gegenwart von Kaliumhexacyanoferrat(II) oder Kaliumhexacyanoferrat(III) bleibt nach Beobachtungen von G. C. CASINOVI und M. LEDERER[1] das Caesium entgegen seinem normalen Verhalten am Startpunkt. Die Verff. führen dies auf die Bildung schwerlöslicher Caesium-Zink- oder Caesium-Kupferhexacyanoferrate mit den im Papier vorhandenen Zink- und Kupferspuren zurück. Die Bildung löslicher Neutralkomplexe erscheint ausgeschlossen, da bei der Papierchromatographie von Mischungen aus ^{137}Cs und Hexacyanoferrat(II) für das Cs der R_f-Wert 0 gemessen wurde.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 216—217 (1959). Inst. Radium, Paris (Frankreich). H. HARTKAMP

Über die potentiometrische Bestimmung von Kupfer(II) bei konstantem Strom in ammoniakalischer Lösung hat E. R. NIGHTINGALE jr.[1] berichtet und dabei gleichzeitig die Ergebnisse auf Übereinstimmung mit der Berechnung für eine reversible Reaktion geprüft. Titriert wird mit ÄDTE (0,01 m), die, aus dem Acetat durch 2maliges Fällen mit Überchlorsäure gewonnen, in Ammoniak gelöst (p_H 9,0) ist. Der Titer wird mit Kupfersulfatlösung durch amperometrische Titration bei −0,4 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode bestimmt (in luftfreier Ammoniakpufferlösung vom p_H-Wert 9). Bei der Titration wird eine rotierende Platinindicatorelektrode verwendet (600 U/min), der Spannungsdurchgang (0,074 und 0,148 V/min) mit einem Polarographen registriert; der Strom wird mit einem

Hand-Polarographen konstant gehalten (2 und 5 μA). Zur Kontrolle dient ein Mikroamperemeter (158,6 Ohm). Der Spannungsabfall in der Meßzelle wird nicht korrigiert. — Der Verlauf der potentiometrischen Kurve ist dem für eine einelektronige, reversible Reduktion gleich. Bei Verwendung von α-Benzoinoxim als Titer ist die Übereinstimmung deutlich schlechter, da der Kupferniederschlag die Elektrodenreaktion beeinflußt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 587–592 (1958). Univ. Minneapolis, Minn. (USA). K. Cruse

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Beryllium und Fluorid benutzen L. Silverman und M. E. Shideler[1] *Chromazurol S*, das Natriumsalz der 3″-sulfo-2″,6″-dichloro-3,3′-dimethyl-4-hydroxyfuchson-5,5′-dicarbonsäure. — *Ausführung. Berylliumbestimmung.* Die Abtrennung der störenden Begleitelemente erfolgt bei p_H 1,5 über eine Anionenaustauschersäule (IRA 400); 1—2 g Uranylsulfat können so von Spuren Be getrennt werden. Leider wird eine geringe Störung durch das Harz selbst verursacht, weshalb das Eluat mit 0,5 ml Perchlorsäure bis fast zur Trockne eingeraucht wird, um jede organische Substanz zu zerstören. Da bei dieser Arbeitsweise geringe, aber reproduzierbare Verluste auftreten, muß die Einmeßkurve mit Be-Testlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt werden. Deshalb werden steigende Mengen Be-Testlösung (0–10 μg Be) auf 40 ml verdünnt und wie oben beschrieben behandelt. Die eingerauchten Lösungen werden in 50 ml-Meßkolben mit etwa 40 ml Wasser übergespült und nacheinander unter Umschütteln mit 3 ml 2%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung, 2 ml Pyridin-Salzsäure-Puffer (35 ml konz. Salzsäure werden langsam in 215 ml Pyridin gegossen; p_H 6,0, 3 Wochen haltbar) und 1 ml 0,05% Chromazurol S-Lösung (0,50 g + 2 g Gummi arabicum/l lösen, mehrere Tage stehen lassen, filtrieren; das Reagens ist mehrere Wochen in brauner Flasche haltbar) versetzt. Der p_H-Wert der Lösung soll jetzt 6,0 sein. Man füllt zur Marke auf und photometriert nach einer Wartezeit von 15 min bei 575 mμ in 50 mm Schichtdicke gegen einen Blindansatz. — *Fluoridbestimmung.* Die Abtrennung der Fluoride von den störenden Begleitelementen erfolgt nach der Perchlorsäuredestillation als Fluosilicat bei 135—140° C. Aliquote Teile der Destillate (mit maximal 30 μg F) werden in 50 ml-Meßkolben, die alle 10,0 μg Be (aus Standardlösung) enthalten, auf etwa 40 ml verdünnt, mit verd. Salzsäure oder verd. Ammoniak auf p_H 6 $\pm$ 0,1 eingestellt, Hydroxylaminhydrochlorid-, Pyridin-Salzsäure-Puffer- sowie Reagenslösung zugegeben und wie bei der Be-Bestimmung beschrieben weiter gearbeitet. — Es wurden Be-Bestimmungen in Graphitaschen durchgeführt, wobei Gehalte von 0,2—10 μg mit einer Genauigkeit von $\pm$0,2 μg Be bestimmt wurden. Die Fluoridbestimmungen in Uranylsulfatproben lagen in der Größe von 1—30 μg mit einer Genauigkeit von $\pm$1 μg F.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 152—155 (1959). Atomics Internat., Div. N. Amer. Aviation, Inc., Canoga Park, Calif. (USA). H. Pohl

Die colorimetrische Bestimmung von Magnesiumspuren nach der *Xylidylblau II-Methode* beschreiben H. Ogata und K. Hiroi[1]. Magnesium bildet mit dem Reagens Xylidylblau II [1-Azo-2-hydroxy-3-(2,4-dimethyl-carboxanilido)-naphthyl-1′-(2-hydroxybenzol)] einen gefärbten Komplex, der bei 530 nm sein Absorptionsmaximum besitzt, während das Absorptionsmaximum des Farbstoffes bei 620 nm liegt. (Die Einmeßkurve ist bis 0,4 μg Mg/ml geradlinig und wird mit Magnesiumtestlösung unter Zusatz von 0,08 m Boraxpufferlösung und Äthanol aufgestellt.) Bei der *Magnesiumbestimmung in Meerwasser und Salzsolen* hat Natrium keinen Einfluß, während der Einfluß des Calciums von der zugegebenen Alkoholmenge abhängig

ist. Der Einfluß bei mehr als 15 μg Ca/ml kann vernachlässigt werden, wenn die Alkoholkonzentration bei 73 Vol-% gehalten wird. Wenn kein Calcium anwesend ist, genügt eine Alkoholkonzentration von 60 Vol-%. Die Standardabweichung wurde mit $\pm 2{,}2\%$ angegeben.

[1] Jap. Analyst **8**, 21—25 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Japan Monopoly Corp. H. Pohl

Die flammenphotometrische Calciumbestimmung in Gegenwart anderer Elemente wird meistens wegen der Störungen nach einer Oxalatfällung durchgeführt. M. Puffeles und N. E. Nessim[1] untersuchen eingehend, wann bei Verwendung eines EEL-Flammenphotometers in Verbindung mit einer Butan-Luftflamme die Calciumbestimmung direkt durchgeführt werden kann. In bezug auf die *Einflüsse von Natrium, Kalium* und *Phosphat* kommen die Verff. für die Praxis zu dem Schluß, daß bei der Analyse *in Wasser* nur eine kleine Korrektur wegen des Natriumeinflusses angebracht werden muß. Bei der Analyse eines Ammoniumacetatauszuges von *Böden* muß wegen der Phosphatstörung ebenfalls eine Korrektur vorgenommen werden. Zur *Calciumbestimmung in Serum* schlagen die Verff. eine Verdünnung von 1:3 vor und halten es trotz der starken Einflüsse der einzelnen Störionen für möglich, direkt zu arbeiten, da bei der normalen Serumzusammensetzung die Einflüsse sich gegenseitig nahezu kompensieren. Nur bei der *Bestimmung in Pflanzenextrakten* ist eine vorhergehende Oxalatfällung notwendig, da die K-, Na- und Phosphatkonzentrationen von Probe zu Probe zu unterschiedlich sind.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 38—46 (1959). Ministry Agricult., Tel-Aviv (Israel). F. Rosendahl

Über die Mitfällung von Ba^{2+}- und Ca^{2+}-Ionen beim Fällen der Sulfide von Nickel, Zink und Kobalt mit Thioacetamid stellten J. Hejwowski, A. Korkuć, K. Maroszyńska, I. Parszewska und T. Lipiec[1] Untersuchungen an. Der Niederschlag enthält bei Nickel etwa 1% Barium, bei Zink 0,5%, bei Kobalt 0% und beim Gemisch der 3 Metalle 5,6%. Die entsprechenden Werte für Calcium betragen 2,6, 2,1, 2 und 1,7%. Die Mitfällung ist wesentlich geringer als bei der Verwendung von Ammoniumsulfid.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 651—654 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Med. Acad., Łódź (Polen). G. Denk

Zur flammenphotometrischen Cadmiumbestimmung benutzt P. T. Gilbert jr.[1] ein Beckman DU-Spektralphotometer mit dem Flammenzusatz 9200 und Multiplier, wobei zur Erzielung einer höheren Empfindlichkeit durch zusätzliche Batterien die Verstärkung vergrößert wird. Als Brennergas verwendet der Verf. ein Luft-Wasserstoffgemisch, da eine solche Flamme für die Linie 326,1 mμ die höchste Nachweisempfindlichkeit liefert. Die Spaltbreite variiert zwischen 0,08 und 0,16 mm, je nach dem Konzentrationsbereich. Besondere Aufmerksamkeit wendet der Verf. den Störungen durch Calcium, Aluminium, Eisen und Kupfer zu und schlägt eine Methode der schrittweisen Verdünnung der Probenlösung vor, um diese Störungen zu vermeiden. Diese Methode läßt sich unter der Voraussetzung anwenden, daß die Beeinflussungen unabhängig vom Gehalt des zu analysierenden Elementes und proportional den Störelementkonzentrationen sind. Es werden dazu die Probenlösungen unverdünnt und nach verschiedenen Verdünnungen analysiert und die auf die unverdünnte Probenlösung umgerechneten Konzentrationen gegen die reziproken Verdünnungen aufgetragen. Extrapoliert man die entstehenden Geraden auf unendliche Verdünnung, so kann dort der ungestörte Gehalt abgelesen werden. Der Verf. erwägt auch die Möglichkeiten, mit einer Sauerstoff-Wasserstoffflamme

zu arbeiten, bei der das hauptsächliche Störelement Aluminium keine Störung gibt, oder auch den Aluminiumgehalt vorher ebenfalls flammenphotometrisch zu bestimmen, doch auf diese Weise bleibt der Einfluß der übrigen Elemente unberücksichtigt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 110—114 (1959). Nuclear Engng. Manufact. Dep., N. Amer. Aviation, Inc., Downey, Calif. (USA). F. Rosendahl

Zur indirekten mercurimetrischen Bestimmung von Cadmium, Kobalt, Nickel und Zink über ihre Pyridin-Rhodanidkomplexe benutzen J. Bognár und S. Sárosi[1] die von J. Bognár[2] ausgearbeitete Methode für die Bestimmung von Rhodanid. Die Pyridin-Rhodanidkomplexe sind in Säure löslich. Man löst in Schwefelsäure und titriert das gebildete Rhodanidion mit Quecksilber(II)-nitratlösung in Gegenwart von $K_3Fe(CN)_6$ gegen Xylenblau als Redoxindicator. Die Genauigkeit wurde mittels gravimetrischer Messungen kontrolliert. *Cadmiumbestimmung.* Der Niederschlag $[CdPy_2](SCN)_2$ wurde nach G. Spacu und J. Dick[3] gefällt, gewaschen, in 1 n Schwefelsäure gelöst, mit 0,4 ml Indicatorlösung[4] und 2 Tr. Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung versetzt und mit 0,1 n Quecksilber(II)-nitratmaßlösung bis zum Farbumschlag von Grünlichgelb in Orangerot titriert. Für die Indicatorkorrektur sind 0,05 ml Maßlösung abzuziehen. 1 ml Maßlösung $\cong$ 5,6205 mg Cd. — *Kobaltbestimmung.* Der Niederschlag $[CoPy_4](SCN)_2$ wurde nach G. Spacu[5], bzw. G. Spacu und M. Kuras[6] gefällt und wie oben titriert. 1 ml Maßlösung $\cong$ 2,9470 mg Co. — *Nickelbestimmung.* Der Niederschlag $[NiPy_4](SCN)_2$ wurde nach G. Spacu und R. Ripan[7] gefällt und nach Auflösen wie oben behandelt. 1 ml Maßlösung $\cong$ 2,9345 mg Ni. — *Zinkbestimmung.* Der nach G. Spacu und C. G. Macarovici[8] gefällte und verarbeitete Niederschlag wurde nach Auflösen titriert. 1 ml Maßlösung $\cong$ 3,269 mg Zn. Die maßanalytischen Bestimmungen sind sehr genau, eine Bestimmung erfordert nur 15—20 min.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 28—30 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Acta chim. Acad. Sci. hung. **19**, 41 (1959). TU für schwere Industrie, Miskolc (Ungarn). — [2] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 37 (1958); vgl. diese Z. **165**, 145 (1959). — [3] Diese Z. **73**, 279 (1928). — [4] Bognár, J., u. O. Jellinek: Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 309 (1957); vgl. diese Z. **163**, 368 (1958). — [5] Diese Z. **97**, 192 (1934). — [6] Bul. Soc. Ştiinţe Cluj **7**, 377 (1933); vgl. diese Z. **99**, 437 (1934). — [7] Chem. Zbl. **1923**, II, 380. — [8] Bul. Soc. Ştiinţe Cluj **8**, 129 (1934); vgl. diese Z. **103**, 218 (1935). J. Plank

Über die gravimetrische Bestimmung von Scandium mit unterphosphoriger Säure, H_3PO_2, berichtet D. R. Bomberger[1]. Scandium wird in einer Lösung die 1 n an HCl, H_2SO_4 oder $HClO_4$ ist, quantitativ als Hypophosphit gefällt. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Probe, mit 5—50 mg Scandium, wird unter Erwärmen in 2 ml konz. Salzsäure gelöst. Die Lösung wird mit Wasser auf 25 ml verdünnt und knapp auf Siedetemperatur erwärmt. Unter Rühren werden tropfenweise 2 ml 30—32%ige unterphosphorige Säure zugesetzt. Der Niederschlag wird 1 Std auf dem Dampfbad erwärmt und nach dem Abkühlen abgesaugt. Es wird mit 2%iger unterphosphoriger Säure und dann mit einigen Millilitern Wasser gewaschen. Der Niederschlag wird 1 Std bei 110° C getrocknet und nach dem Abkühlen ausgewogen. Beleganalysen zeigen die Anwendbarkeit des Verfahrens. Oxydationsmittel sowie verschiedene Ionen stören. Ohne Einfluß sind: Alkalien, Erdalkalien, Zn^{2+}, Cd^{2+}, B^{3+}, Tl^{+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Ru^{4+}, Ir^{4+} sowie SO_4^{2-}, Cl^{-}, Br^{-} und J^{-}.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1907—1908 (1958). Univ., Livermore, Calif. (USA). H. Zimmer

Die Abtrennung des Lanthan-140 vom Barium-140 ohne Zusatz von Lanthanträger kann nach Untersuchungen von N. Ikeda und H. Ebihara[1] durch Auswaschen einer ^{140}La und ^{140}Ba enthaltenden Bariumsulfatfällung vorgenommen werden. Man versetzt dazu die $^{140}Ba/^{140}La$ im radioaktiven Gleichgewicht enthaltende Lösung mit 100 mg Ba^{2+} als Bariumchlorid und fällt aus homogener Lösung als Bariumsulfat. Nach Filtration läßt man 5 Tage zur Nachbildung des ^{140}La im abfiltrierten $BaSO_4$ stehen und extrahiert das ^{140}La am besten durch Waschen des $BaSO_4$ mit einer 1:1-Mischung aus 3 n Salzsäure und Äthylalkohol.

[1] Jap. Analyst 8, 39—42 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokyo und Japan Atom. Energ. Res. Inst. Klaus Brodersen

Trägerfreies ^{144}Praseodym läßt sich nach Untersuchungen von M. Yagi[1] *durch Melken von ^{144}Cer(IV)-jodat* gewinnen. Man oxydiert dazu gealterte Lösungen von Uran-Spaltprodukten mit Kaliumbromat in saurer Lösung, fällt mit Jodat, bringt das ^{144}Cer(IV)-jodat in eine Apparatur, die z. B. bei Versuchen mit Ionenaustauschern verwendet wird, und extrahiert frühestens nach 2 Std mit 0,005 n Salpetersäure bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 3 ml/min das ^{144}Pr in 97%iger radiochemischer Reinheit. Das Präparat ist mit der Muttersubstanz (^{144}Ce) verunreinigt.

[1] Jap. Analyst 7, 775—778 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Shizuoka (Japan). Klaus Brodersen

Thorium. Die neueren Entwicklungen in der *Spurenanalyse von Thorium* werden von S. K. Datta[1] in einer Übersicht zusammengestellt und kurz erörtert. Im einzelnen sind angeführt: Titrimetrische Methoden, hierbei insbesondere die komplexometrische Thoriumbestimmung mit einer Reihe von Metallindicatoren, spektralphotometrische Verfahren mit Hilfe von arsenhaltigen Azoverbindungen und anderen Reagentien, Fluorescenzmessungen (Morin u. a.), die Lösungsmittelextraktion vorzugsweise mit Mesityloxyd, Thenoyltrifluoraceton u. a., die Röntgenfluorescenzanalyse und die optische Emissionsspektralanalyse, radiochemische Verfahren mit der α-Teilchenzählmethode, der Emanationsmethode und dem Isotopenverdünnungsverfahren (kombiniert mit Massenspektrometrie) und schließlich noch die radiometrische Titration. Von den genannten Verfahren scheinen für eine schnelle Bestimmung von Mikrogrammengen Thorium lediglich die Spektralphotometrie, die Massenspektrometrie und die Emissionsspektralanalyse geeignet zu sein. Die polarographische Methode führt nicht zum Ziel. 14 Literaturangaben.

[1] Sci. and Cult. 24, 262—265 (1958). Victoria College, Coochbehar (Indien).
E. Bankmann

Zur Trennung des Thoriums von Seltenen Erden, insbesondere bei der *Analyse von Monazit* benutzen R. A. Nagle und T. K. S. Murthy[1] die Eigenschaft des Thoriums, Sulfatokomplexe zu bilden, die von einem Anionenaustauscher gebunden werden, während die dreiwertigen Seltenen Erden, z. B. Cer, als einfache Ionen kaum festgehalten werden. Das geringfügig adsorbierte *Cer* kann mit angesäuertem Wasser herausgewaschen werden, und das Thorium wird durch 2 n Salz-, Salpeter- oder Perchlorsäure eluiert. Metallionen, die keine anionischen Sulfatokomplexe bilden, stören nicht, hingegen dreiwertiges Eisen. Wenn aber das Thorium als Oxalat bestimmt wird, spielt das beim Thorium verbliebene Eisen keine Rolle. Es kann aber das *dreiwertige Eisen* auch vor der Austauscherbehandlung durch Schwefeldioxyd reduziert werden. *Uran* kann ebenfalls nicht von Thorium getrennt werden. Bis zu 50 mg U_3O_8 stören bei der Fällung des Thoriums als

Oxalat nicht. Größere Mengen an *Anionen*, die mit Thorium ebenfalls Komplexe bilden können, stören, jedoch sind 50 mg Nitrat- und Chloridion und 1 g Sulfation, als Natriumsalze vorliegend, noch zulässig. — Als Austauscher wird Amberlite IRA 400 (36—50 mesh B.S.S.) verwendet, der durch 5%ige Natriumsulfatlösung in die Sulfatform gebracht wird. Die Austauscherschicht (15×100 oder 200 mm) wird nach dem Auswaschen mit Wasser noch mit 50 ml mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser (p_H 2) gewaschen. — *Trennung des Thoriums von Cer.* Lösungen, die 20—100 mg Thorium und 5—200 mg Cer(III) in Form der Sulfate enthalten, werden auf 75 ml verdünnt und auf p_H 2,3 eingestellt. Die Lösungen werden durch die 10 cm-Säule mit einer Geschwindigkeit von 2,5 ml/min geschickt und diese wird mit 200 ml angesäuertem Wasser (p_H 2) (siehe oben) gewaschen. In den Durchläufen wird das Cer colorimetrisch oder volumetrisch bestimmt. Das Thorium wird durch 150 ml 2 n Salzsäure eluiert. Im Eluat wird es durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag wird abfiltriert und in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst. Dann wird das Thorium als Oxalat bestimmt. — *Analyse von Monazit.* Das Verfahren läuft auf eine Abtrennung der Phosphorsäure hinaus. Eine Mischung von 0,5—1 g gepulvertem Monazit und 5—6 g Kaliumhydrogendifluorid wird in einem Platintiegel so lange vorsichtig erhitzt, bis eine klare Schmelze entstanden ist. Nach dem Abkühlen wird die Masse mit etwa 100 ml heißem Wasser in eine Platinschale gebracht. Nach Zusatz von 2—3 ml Flußsäure und Zerstoßen von Klumpen mit einem Platinstab wird die Schale auf einem Dampfbade 15—20 min erhitzt. Nach dem Absetzen des Niederschlages aus den Fluoriden des Thoriums und der Seltenen Erden wird die Flüssigkeit durch ein Filter abgegossen und der Niederschlag 5—6mal mit je 20 ml Wasser und 0,5 ml Flußsäure durch Dekantieren gewaschen. Nach dem Veraschen des Filters in einem Platintiegel bei geringer Hitze wird der kohlefreie Rückstand in die Platinschale gebracht und der gesamte Niederschlag mit 5—6 ml konz. Schwefelsäure abgeraucht, bis eine dicke Paste übrigbleibt, die mit 100 ml eiskaltem Wasser, dem einige Milliliter 5%ige schweflige Säure zugefügt sind, um Cer zu reduzieren, extrahiert wird. Ist die Lösung nach 1—2 Std nicht klar, so wird der Rückstand abfiltriert, geglüht, mit Schwefelsäure abgeraucht und wie zuvor beschrieben gelöst. In den vereinigten Lösungen wird durch Zusatz von konz. Natronlauge der p_H-Wert 2 eingestellt. Wenn die Lösung gelb gefärbt ist, wird anwesendes oxydiertes Cer durch einige Milligramme Natriumnitrit reduziert. Nun wird die Lösung in vorher beschriebener Weise mit dem Austauscher (20 cm-Säule) behandelt. In die Durchläufe werden 30 g gepulverte Oxalsäure eingerührt. Der Niederschlag der Seltenen Erden wird nach Stehen über Nacht abfiltriert, geglüht und ausgewogen. Das Thorium wird durch 200 ml 2 n Salzsäure eluiert und wie oben beschrieben bestimmt. — Das Verfahren liefert recht gute Werte.

[1] Analyst **84**, 37—41 (1959). Atomic Energy Establ., Trombay, Bombay (Indien).
R. Klement

Uran. P. R. Subbaraman, N. R. Joshi und J. Gupta[1] untersuchten das *polarographische Verhalten von Tripolyphosphatkomplexen* und beobachteten, daß der Uranylkomplex zur *Uran-Analyse* herangezogen werden kann, wenn in Gegenwart von 0,01% Campher polarographiert wird. Als Grundlösung dient am besten 0,2 m Kaliumchloridlösung, die 0,05 m ist an Tripolyphosphat und deren p_H-Wert bei 9 liegt. Der Diffusionsstrom der Stufe bei $E_{1/2} = -1{,}1$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode ist dann bei 30° C für 10^{-4} bis $5 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen von Uranylsulfat der Konzentration proportional. Zuvor wird 15 min mit Stickstoff behandelt. Die Tropfelektrode liefert 1,68 mg/sec bei einer Tropfzeit von 4,2 sec bei —1,3 V und 36 cm Hg-Säule. Bei Campherzusatz ist die Stufe gut ausgebildet

und beginnt steil bei −1,4 V, dem Desorptionspotential für Campher an Quecksilber. Auch das Polarogramm an U^{V}-haltigen U^{VI}-Lösungen wird untersucht und diskutiert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 89–95 (1959). Nat. Chem. Lab., Poona (Indien). K. Cruse

Nach Untersuchungen von Ju. V. Moračevskij, A. I. Beljaeva und L. V. Ivanova[1] macht die *Uran-Vanadiumtrennung* Schwierigkeiten, weil sich in der Nähe der neutralen Lösung (p_H 2,2–7) stabile U^{VI}-V^{V}-Komplexionen bilden, die je nach dem Konzentrationsverhältnis der Metalle in der Lösung den Zusammensetzungen $[UO_2(OH)_2VO_3]^-$, $[UO_2(OH)(VO_3)_2]^-$ oder $[UO_2(VO_3)_3]^-$ entsprechen. Die Anionensäuren und ihre Salze sind in Wasser schwer löslich und fallen schon bei Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-5}$ g-Ion/l aus. Die Bildung der Ammoniumsalze erfolgt bei Zimmertemperatur sehr langsam. Die Löslichkeitsprodukte der drei Ammoniumsalze $NH_4[UO_2(OH)_2VO_3]$; $NH_4[UO_2(OH)(VO_3)_2] \cdot 1{,}5\ H_2O$; $NH_4[UO_2(VO_3)_3] \cdot 3{,}5\ H_2O$ werden zu: $1{,}7 \cdot 10^{-13}$; $2{,}9 \cdot 10^{-14}$ und $9{,}6 \cdot 10^{-15}$ bei 18° C angegeben. In 0,01 n Ammoniumchloridlösung sind die Löslichkeitsprodukte etwas größer, liegen aber etwa in der gleichen Größenordnung. Die Erdalkalisalze der entsprechenden Säuren sind noch schwerer löslich. Die Trennung von Uran und Vanadium muß also in stark saurer oder stark alkalischer Lösung vorgenommen werden. Sie kann mit Kupferron erfolgen. Die Phosphattrennung ist weniger gut geeignet, da die Anwesenheit von vielen Fremdsalzen den Einbau von Uranovanadaten in den Niederschlag begünstigt. Die Bildung der U^{VI}-V^{V}-Komplexe kann man auch zur Abtrennung des Urans von größeren Mengen Alkali- und Erdalkalimetallen anwenden sowie besonders zur Fällung kleiner Mengen Uran aus stark verdünnten Lösungen. Man versetzt in diesem Falle mit dem 1–3fachen Überschuß Ammoniumvanadat, bringt auf p_H 3,5–7, erhitzt zum Sieden und filtriert ab.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 570–575 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Ždanov-Univ. Leningrad. K. Hertzog

Eine kritische Untersuchung bekannter radiochemischer Abtrennungsmethoden für Indium von Ag, Ce, Co, Pr, Cr, Cs, J, Ir, Ru, Rh, Sb, Se, Sn, Sr, Y, Ta und Zr haben D. N. Sunderman, I. B. Ackermann und W. W. Meinke[1] ausgeführt. Die Fällung des Indiums als Sulfid[2] führt demnach kaum zu einer Dekontamination und eignet sich nur als Vorstufe zur Herstellung von Indiumoxyd-Meßpräparaten von bereits gereinigten Indiumproben. Die Extraktion des Indiumbromids in Äther[3] kann zu Dekontaminationsfaktoren bis zu 10^4 führen, während die Extraktion mit Thenoyltrifluoraceton[4] Reinigungsfaktoren von 10^2 bis 10^7 aufweist. Die Verwendung eines Anionenaustauschers[5] ergibt einen Dekontaminationsfaktor von 10^3 und benötigt nur 1 Std zur Ausführung. — Im einzelnen empfehlen die Verff. folgende *Arbeitsweise.* Die 10 mg Indium in 10 ml enthaltende Lösung wird 4,5 m an Bromwasserstoffsäure gemacht und 2 min mit 30 ml Diäthyläther schnell gerührt. Nach Trennung der Phasen wird die wäßrige Phase quantitativ abgetrennt, die ätherische Phase 2mal 2 min mit je 10 ml 4,5 m HBr-Lösung gewaschen, und anschließend wird mit 10 ml 6 m Salzsäure 2 min das Indium in die wäßrige Phase zurückextrahiert. Die Ausbeute in bezug auf Indium beträgt hierbei 90–95% und die Dekontaminationsfaktoren betragen 1–10 für Sn, 10–100 für J und Se, 10^2 bis 10^3 für Sb und Ta, 10^3 bis 10^4 für Ag, Ce, Co, Cr, Ca, Ir, Ru, Sr und Zr. — Man dampft die 6 m salzsaure Lösung auf 1 ml ein, stellt mit Natronlauge auf p_H 2–3 ein, füllt mit Kaliumhydrogenphthalatpufferlösung, p_H 2,4 auf 20 ml auf und extrahiert 5 min mit 20 ml einer 0,5 m Theonyltrifluoracetonlösung in

Benzol. In der organischen Phase befinden sich dann 70—80% des eingangs vorhanden gewesenen Indiums. Die Dekontaminationsfaktoren für diese zweite Extraktion betragen: 1—10 für Sn, 10^2 bis 10^3 für J, 10^3 bis 10^4 für Zr, 10^4 bis 10^5 für Se und Ta, 10^5 bis 10^6 für Ag, Ce und Sb, 10^6 bis 10^7 für Ca, Cr, Cs, Ir, Ru und Sr.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 40—44 (1959). Univ., Ann Arbor, Mich. (USA). — [2] Meinke, W. W.: U. S. Atom. Energ. Comm. Rep. AECD-2738, AECD-2750 (1949). — [3] Bock, R., H. Kusche u. E. Bock: diese Z. **138**, 167 (1953). — Hudgens, J. E., u. L. C. Nelson: Analyt. Chemistry **24**, 1472 (1952); vgl. diese Z. **140**, 430 (1953). — Wada, J., u. R. Ishii: Tokyo Inst. Phys. Chem. Res. Sci. Pap. **24**, 136, (1934); **34**, 787 (1938). — [4] Sunderman, D. N.: U.S. Atom. Energ. Rep. AECU-3159 (1956). — [5] Hicks, H. G., R. S. Gilbert, P. C. Stevenson u. W. H. Hutchin: U.S. Atom. Energ. Rep. LRL-65 (1953). — Kraus, K. A., F. Nelson u. G. W. Smith: J. physic. Chemistry **58**, 11 (1954). Klaus Brodersen

Thallium. N. I. Bašilova[1] hat eingehende Untersuchungen über die Bedingungen (Konzentration von Chromsäure und Schwefelsäure, Temperatur) angestellt, unter denen Thallium als Dichromat, $Tl_2Cr_2O_7$, mit Chromsäurelösung quantitativ gefällt und bestimmt werden kann. Es ergibt sich, daß die Lösung bis zu 10 g Schwefelsäure/100 ml enthalten kann, wenn gleichzeitig 1—2 g Chromsäureanhydrid/100 ml zugegen sind, wenn das Gesamtflüssigkeitsvolumen 100 ml nicht übersteigt und wenn man den Niederschlag von $Tl_2Cr_2O_7$ unter der Mutterlauge 3—4 Std bei 1—3° C stehen läßt. Der Niederschlag wird dann mit kalter Chromsäurelösung von der Konzentration der Mutterlauge, danach mit 0,25%iger Chromsäurelösung und anschließend mit Aceton oder Äthanol gewaschen, bis sich im Waschwasser kein Chromat mehr nachweisen läßt. Dann trocknet man den Niederschlag bei 110—130° C und wägt. Wenn weniger als 10 mg $Tl_2Cr_2O_7$ ausfallen, empfiehlt es sich, den Niederschlag unter der Mutterlauge über Nacht stehen zu lassen. Der mittlere Fehler liegt bei etwa 0,1%. Bei kleinerer CrO_3-Konzentration in der Lösung ist nur eine niedrigere Schwefelsäurekonzentration zulässig, ebenso wenn man nicht auf 1—3° C kühlt, sondern bei Raumtemperatur stehen läßt (ausführliche Tabelle mit den zulässigen Fällungsbedingungen im Original). Die Methode hat den Vorteil, daß das Thallium ohne vorherige Abtrennung neben einer Reihe von Metallen direkt bestimmt werden kann. Thalliumdichromat ist eine inkongruent lösliche und inkongruent schmelzende Verbindung.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 545—554 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kurnakov-Inst. allg. anorg. Chem. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. H. Nieswand

Zur gemeinsamen Bestimmung von Carbonat- und Hydrogencarbonation empfiehlt G. B. Pasovskaja[1] die Zersetzung mit Salzsäure und die konduktometrische Rücktitration des Säureüberschusses mit Bariumhydroxydlösung. Enthält die zu untersuchende Lösung Metallsalze, so gibt man eine kleine Menge Essigsäure zu, um bei der folgenden Titration das Ausfallen von Metallcarbonaten oder -hydroxyden zu verhindern. Die Essigsäure wird bei der Rücktitration erst nach der Neutralisation der Salzsäure erfaßt und stört daher nicht. Es werden noch 0,002 mg-Äquivalente Carbonation in 25 ml Lösung erfaßt. Ca-, Mg- und Al-Ionen stören nicht, Fe-Ion muß mit NaF komplex gebunden werden, da sich sonst der Eisenacetatkomplex bilden würde. Sulfationen stören die Bestimmung nicht, wenn man die Lösung vor der Titration mit etwas trockenem Bariumsulfat (Kristallisationskeime), gesätt. Methylviolettlösung (um Adsorptionen an dem ausfallenden $BaSO_4$ zu verhindern) und mit 0,5—2 ml 1%iger Bariumchloridlösung versetzt. $H_2PO_4^-$ stört nicht, während HPO_4^{2-} und PO_4^{3-} durch Zusatz von 5 ml

1%iger Bariumchloridlösung und Filtrieren vor der Titration beseitigt werden müssen. Die Methode kann zur Bestimmung der Carbonathärte des Wassers benutzt werden. — *Ausführung.* Man bringt 0,5—5 ml des zu untersuchenden Wassers in das Titrationsgefäß und versetzt mit einer kleinen Menge trockenem Bariumsulfat, 5 Tr. gesätt. Methylviolettlösung, 0,5 ml 1%iger Bariumchloridlösung und je 5 ml 0,01 n Salzsäure und 0,01 n Essigsäure. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 25 ml titriert man konduktometrisch mit 0,1 n $Ba(OH)_2$-Lösung aus einer Mikrobürette und wertet an Hand der Titrationskurve aus. Der Faktor der 0,1 n $Ba(OH)_2$-Lösung wird unter den gleichen Bedingungen gegen die Salzsäure eingestellt. Die Carbonathärte wird in Milligramm-Äquivalenten/Liter berechnet.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 619—621 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Mediz. Inst. Ašchabad, Turkmenien. H. Nieswand

Gelöste Kieselsäure kann nach A. K. Sundaram und M. Sundaresan[1] polarographisch als *Silicomolybdatkomplex* bestimmt werden, der in saurer Lösung an der Tropfelektrode reduzierbar ist. — *Vorschrift zur Bestimmung neben Uranylnitrat.* 2,5 ml 4 n Ammoniumnitratlösung und 0,5 ml Ammoniummolybdatlösung (12,5 g in 250 ml), ferner 0,2 ml 9,2 n Salpetersäure und 0,2 ml 0,05%ige Gelatinelösung werden zu 10 ml aufgefüllt. Nach 5 min Durchschütteln wird direkt von 0 bis —0,15 V gegen das Bodenquecksilber polarographiert. Dann wird nach Zugabe der Probenlösung abermals polarographiert. Der bei —0,13 V abgelesene Diffusionsstrom wird, um den Reststrom korrigiert, mit Standardpolarogrammen oder an Hand bekannter Zugaben an Kieselsäurelösung (aus Quarz-Natriumcarbonatschmelze gewonnen) ausgewertet. 1 ppm Si läßt sich auf 10%, größere Mengen auf + 5% genau bestimmen. Cu, Fe und V vergrößern den Fehler. Durch Zugabe von 2 ml gesätt. Salicylsäurelösung wird der Einfluß von Kupfer sowie von bis zu 1 ppm Fe und 5 ppm V eliminiert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 601—603 (1958). Atomic Energy Establ., Trombay, Bombay (Indien). K. Cruse

Blei. *Zur amperometrischen oder visuellen Titration von Blei in Gegenwart von Barium, Calcium, Zink und anderen Elementen* empfehlen A. I. Busev und M. I. Ivaniutin[1] die Verwendung von Nickeldiäthyldithiophosphat(I)[2]. Der ausfallende Niederschlag (FP 74° C) ist unlöslich in verd. Salpetersäure, in alkalischen und ammoniumacetatgepufferten Lösungen sowie in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln. Das Löslichkeitsprodukt beträgt $L = 8{,}6 \cdot 10^{-12}$. Die Erfassungsgrenze ist 2 μg Pb bei einer Grenzverdünnung 1:500000. Es stören Hg, Ag, Cu, Cd und andere Schwermetalle, welche schwer lösliche Niederschläge bilden. — *Arbeitsvorschrift. a) Amperometrische Titration.* Gearbeitet wird mit einer rotierenden Platinmikroelektrode bei einer angelegten Spannung von + 0,8 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Die zu untersuchende Lösung, welche 0,005 0,03 g Blei und bis zu 0,25 g Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Fe und andere Elemente der dritten analytischen Gruppe enthalten kann, wird in 0,1 — 1 n Salpetersäure mit 0,1 n I-Lösung amperometrisch titriert. — *b) Visuelle Titration.* Man titriert unter gleichen Bedingungen wie bei der amperometrischen Titration. Der Endpunkt ist erreicht, wenn bei Zugabe eines weiteren Tropfens der I-Lösung keine Trübung der über dem Niederschlag stehenden klaren Lösung zu beobachten ist. Die mitgeteilten Analysenwerte zeigen Abweichungen (meist negativ) von weniger als 1% vom Sollwert.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 647—652 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ., Moskau, UdSSR. — [2] Herstellung siehe A. I. Busev und M. I. Ivaniutin: Ž. anal. Chim. **11**, 523 (1956); vgl. diese Z. **158**, 39 (1957). H. Wunderlich

Zur gravimetrischen Bestimmung von Blei als Phosphat versetzen M. Vancea und M. Voluşniuc[1] die Probenlösung mit 5 ml Acetatpuffer (6 ml Eisessig + 13,6 g Natriumacetat im Liter), verdünnen auf 50 ml, erhitzen zum Sieden und lassen langsam 50 ml einer 3%igen, siedenden Lösung von $(NH_4)_2HPO_4$ zutropfen. Die Lösung wird noch 2—3 min im Sieden gehalten und dann filtriert. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gewaschen und entweder durch 5 min langes Glühen bei 800° C in $Pb_3(PO_4)_2$ übergeführt oder nur auf 110—180° C erhitzt oder nach dem Waschen mit Alkohol und Äther im Vakuum getrocknet und in beiden Fällen als $Pb_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ zur Auswaage gebracht. — Mit dem Verfahren kann Blei von Mg, Zn, Co, Mn, Cd, Cu, Ag und den Erdalkalimetallen getrennt werden.

[1] Studii Cercetări Chim. (Cluj) **9**, 155—158 (1958) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Academia R.P.R., Filiala Cluj (Rumänien). G. Denk

Blei und Zink titrieren V. A. Kremer, E. I. Vajl', F. P. Frizjuk und L. S. Sončik[1] potentiometrisch durch Fällung der Sulfide in alkalischer Lösung. Dabei stören Eisen und Nickel sowie Zinn und Antimon nicht. Die Hauptmenge des Kupfers wird vorher abgetrennt. Als Vergleichselektroden dienen die entsprechenden Metallsulfidelektroden. Die Titrationsbedingungen wurden schon früher[2] beschrieben. — *Arbeitsweise.* 0,5 g Bronze löst man in der Kälte in 3,8 ml Salpetersäure (D 1,4). Zur Abtrennung von Cu versetzt man mit 10 g Natriumacetat, 4 ml 10%iger Hydrazinsulfatlösung in 1 n Natronlauge; aus einer Bürette läßt man 15 ml 30%ige Natronlauge zulaufen. Man erhitzt schnell zum Sieden, kocht vorsichtig 5 min, filtriert, wäscht zuerst mit 10 ml heißer 2 n Natronlauge und dann mit etwas heißem Wasser. Das Volumen des Filtrats soll 50—60 ml betragen und 2—2,1 n an Alkali sein. Die Lösung ist meist farblos und enthält Blei, Zink, Zinn, Antimon und weniger als 0,1% Cu. Man erhitzt die Lösung auf 50—60° C, versetzt mit einigen Tropfen Natriumsulfidlösung, setzt die „Bleisulfidelektrode" ein und titriert schnell mit 0,05—0,07 m Natriumsulfidlösung bis zum Potential 600 mV und dann langsam bis 650 mV. Nun entfernt man die Elektrode, macht die Lösung mit etwas Schwefelsäure 0,5 m an Alkali und erhitzt dabei auf 70 bis 80° C. Man fügt 0,5—1 ml Natriumsulfidlösung zu, setzt die „Zinksulfidelektrode" ein und titriert schnell bis 700 mV, danach langsam bis etwa 10 mV vor dem Äquivalenzpunkt, läßt sich das Potential einige Minuten einstellen und titriert zu Ende. Die Ergebnisse errechnet man mit Hilfe entsprechend aufgenommener Eichkurven. Ist der Kupfergehalt im Filtrat nicht zu vernachlässigen, so muß man ihn vorher bei 60° C gegen eine „Kupfersulfidelektrode" bei 400—450 mV titrieren. Zwei Parallelbestimmungen dauern 20 min. Der mittlere Fehler beträgt 1—2%.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1440—1441 (1958) [Russisch]. Bergbauinst., Univ. und Werk f. Buntmetalle Charkov. — [2] Kremer, V. A., u. E. I. Vajl': Zavodskaja Laborat. **23**, 146 (1957); vgl. diese Z. **158**, 31 (1957). H. Nieswand

Salpetersäure und Nitrat können in 7 n salzsaurer Lösung durch 15 min langes Kochen mit 50 ml 0,2 n Zinn(II)-chloridlösung unter inerter Gasatmosphäre zum Hydroxylamin reduziert werden, berichtet T. Murakami[1]. Der Überschuß an Zinn(II)-chlorid läßt sich anschließend in der Hitze mit 0,2 n Eisen(III)-chloridlösung zurücktitrieren. 1,5—20 mg Nitratstickstoff werden so in 25 min bestimmt. 1 Mol Salpetersäure verbraucht 3 Mole Zinn(II)-chlorid.

[1] Jap. Analyst **12**, 766—771 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kogakuin Univ. (Japan). Klaus Brodersen

Der Arsen(III)-oxydgehalt kann *in Mischungen, die Arsenverbindungen und Schwefel* enthalten, mit klassischen Methoden nicht eindeutig bestimmt werden. J. W. MENARY[1] benutzt deshalb zur Arsenoxydbestimmung in solchen Gemischen die Röntgenbeugungsanalyse, nachdem durch eine Soxhletextraktion mit CS_2 der Schwefel beseitigt worden ist. Als innerer Standard wird Zinkoxyd und als Röntgenstrahlung mit Nickel gefilterte Kupferstrahlung benutzt. Die Auswertung der Diagramme erfolgt nach einem Vorschlag von BRENTANO[2], da so bessere Ergebnisse erzielt werden als wenn vom inneren Standard und der zu bestimmenden Verbindung nur je ein Beugungsreflex ausgemessen wird. Man kann mit dieser Methode Arsenoxyd von Stoffen unterscheiden, die mit Wasser Arsenoxyd freisetzen.

[1] J. South African chem. Inst. **11**, 83—85 (1958). African Explosives a. Chem. Ind., Ltd., P. O. Northrand, Transvaal (Südafrika). — [2] J. appl. Physics **20**, 1215 (1949). F. ROSENDAHL

Colorimetrische Bestimmung von Antimon und Zinn nebeneinander. Z. MARCZENKO[1] empfiehlt die Sb-Bestimmung in Form der Jodoantimonsäure ($HSbJ_4$) und die Sn-Bestimmung als Silicomolybdänblau durchzuführen. Im Überschuß vorhandenes Kupfer wird vorher durch Ausfällen mittels Na_2S im alkalischen Medium entfernt. Die Sb-Bestimmung wird durch Sn^{IV} und As^{III} nicht gestört. Störendes Wismut wird mit dem Kupfer durch Na_2S entfernt. Auf die Resultate der Sn-Bestimmung wirken Sb und As nur bei 10maligem Überschuß störend ein (Erhöhung der Extinktion um 10—15%); kleinere Mengen Sb oder As beeinflussen die Resultate nicht. — *Ausführung.* Man neutralisiert die zu untersuchende Lösung mit 20%iger Natronlauge, gibt zur Cu-Fällung noch 10 ml dieser Lösung und etwa 2 g kristallisiertes Na_2S zu, erwärmt 20 min lang nahe zum Sieden, filtriert und wäscht mit 0,5%iger Na_2S-Lösung. Das Filtrat säuert man mit verd. Salzsäure (1:1) an, erwärmt bis zur Koagulation der Sb- und Sn-Sulfide, filtriert und wäscht mit 0,2 n Salzsäure. Dann löst man die Sulfide in 15 ml Salzsäure (1:1), filtriert den ausgeschiedenen Schwefel in eine Glasfritte und verdünnt das Filtrat mit Wasser in einem 50 ml-Maßkolben zur Marke (Lösung A). — *Zur Bestimmung von Antimon* versetzt man in einem 50 ml-Meßkolben 10 ml Lösung A mit 10 ml Wasser, 10 ml Schwefelsäure (1:1), 15 ml 50%iger KJ-Lösung und einigen Tropfen Stärkelösung. Danach läßt man 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung bis zum Verschwinden der ursprünglich blauen Färbung zutropfen, gibt noch 5 Tr. im Überschuß zu und füllt mit Wasser zur Marke auf. Die Messung erfolgt bei 425 mμ (Blaufilter). Die Eichkurve wird mit Sb-Standardlösung (Lösen von 0,1 g metallischem Antimon in 5 ml konz. Schwefelsäure und Verdünnen mit 0,1 n H_2SO_4 auf 1 l) im Konzentrationsbereich von 3—30 μg Sb/ml aufgestellt. — *Bestimmung von Zinn.* Man versetzt 10 ml der Lösung A mit 2 ml Wasser + 8 ml konz. Salzsäure und erhitzt in einem mit Stopfen und Glasrohr verschenen Kolben zum Sieden. Danach bringt man in den Kolben etwa 1 g granuliertes Zink ein, verschließt mit dem Stopfen, schüttelt 1 min lang und fügt gleich darauf 25 ml Silicomolybdatreagens (siehe unten) zu. Die Lösung wird sogleich in einen weithalsigen Kochkolben vom Zink dekantiert, rasch abgekühlt und in einem 50 ml-Maßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Extinktionsmessung erfolgt in einer 2 cm-Küvette unter Verwendung von Rotfilter. Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine Lösung von 0,1 g metallischem Zinn in 10 ml Salzsäure (1:1), die mit 0,2 n Salzsäure auf 1 l verdünnt wird. Man arbeitet vorteilhaft im Konzentrationsbereich von 5—20 μg Sn/ml. — *Silicomolybdatreagens.* 25 ml Ammoniummolybdatlösung (13 g Molybdat + 25 ml konz. Schwefelsäure in 500 ml Endvolumen) verdünnt man mit Wasser auf 800 ml, gibt 25 ml SiO_2-Lösung (hergestellt durch Verschmelzen von 0,25 g gepulvertem

Quarz mit 3 g Soda im Pt-Tiegel, Auflösen des Schmelzgutes im Wasser und Verdünnen mit Wasser auf 1 l) dazu und ergänzt mit Wasser zu 1 l.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 160—167 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. allg. Chem., Warschau (Polen). M. Hřivnáč

Wismut. H. Sikorska-Tomicka und K. Czerepko[1] beschreiben in Fortführung früherer Untersuchungen[2] die Anwendbarkeit der *Caprolactam-Jodobismutatreaktion* zum Nachweis von Wismut. Man verfährt am besten so, daß man die zu untersuchende Lösung tropfenweise mit 30%iger KJ-Lösung bis zur Wiederauflösung des zuerst gebildeten BiJ_3-Niederschlages versetzt und dann 5%ige Caprolactamlösung zufügt. An der Bildung des orange bis rot gefärbten Niederschlages sind noch 0,8 mg Bi^{3+} in 5 ml Lösung zu erkennen. Bei der Ausführung als Tüpfelreaktion (auf mit 5%iger Caprolactamlösung und 30%iger KJ-Lösung im Verhältnis 1:1 getränktem Papier) beträgt die Nachweisempfindlichkeit 2 μg Bi^{3+}. Störend wirken Cu^{2+}-Ionen in großen Mengen (die die Bildung des Bi-Niederschlages verhindern), ferner Sb^{3+}-, Hg^{2+}-, Pb^{2+}- sowie Cd^{2+}-Ionen (die mit dem Reagens Niederschläge geben), schließlich Fe^{3+}-, CrO_4^{2-}- und $Cr_2O_7^{2-}$-Ionen (die Jod freisetzen). Ohne Einfluß auf die besprochene Fällungsreaktion sind SO_4^{2-}- und Cl^--Ionen, sowie Sn^{2+}-, Sn^{4+}-, AsO_3^{3-}-, AsO_4^{4-}-Ionen in saurem Medium. — Der Caprolactamjodobismutatniederschlag ist in Äthyläther unlöslich, in 30%iger KJ-Lösung, Aceton, 80%iger Essigsäure, Äthanol und Äthylacetat leicht löslich; konz. Mineralsäuren, starke Laugen, Natriumthiosulfat, Wasserstoffperoxyd sowie konz. Ammoniak zersetzen den Komplex. Der Niederschlag ist bis 105° C beim Trocknen beständig; er schmilzt bei 175—176° C (unter Zerlegung). Auf Grund der Analyse kommt ihm die Zusammensetzung $(C_6H_{11}ON)_3 \cdot 2BiJ_3 \cdot 6HJ \cdot 20H_2O$ zu.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 168—172 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Akad., Białystok (Polen). — [2] Czerepko, K., u. H. Sikorska-Tomicka: Chem. analit. (Warszawa) **2**, 44 (1957); vgl. diese Z. **168**, 284 (1959). — Sikorska-Tomicka, H., J. Popowicz u. K. Czerepko: Chem. analit. (Warszawa) **2**, 173 (1957). — Czerepko, K.: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 638; vgl. diese Z. **170**, 455 (1959). M. Hřivnáč

Bei der papierchromatographischen Trennung von Wismut und Cadmium mit Butanol—1 n Salzsäure hängt nach J. A. Cooh-Frugoni[1] die Reihenfolge, in der die beiden Ionen wandern, davon ab, ob das Papier vorher mit dem Lösungsmitteldampf gesättigt wird oder nicht. So werden z. B. ohne vorhergehende Sättigung die mittleren R_f-Werte 0,53 für Cd und 0,48 für Bi gefunden, nach eintägiger Sättigung mit dem Lösungsmittelgemisch dagegen 0,38 für Cd und 0,45 für Bi. Es ist dabei gleichgültig, ob nach dem aufsteigenden oder absteigenden Verfahren gearbeitet wird. — Als Verhältnis der beiden Phasen A_L/A_S wurde für das Lösungsmittel Butanol—1 n Salzsäure und Whatman-Papier Nr. 1 der Wert 0,60—0,65 erhalten.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 69—71 (1959). Lab. Curie, Inst. du Radium, Paris (Frankreich). G. Denk

Sulfat. Die Verwendung von *4-Amino-4'-chlorodiphenyl* als Reagens für die Mikrosulfatbestimmung behandelt eine Mitteilung von R. Belcher und W. I. Stephen[1] in Ergänzung früherer Arbeiten[2,3]. Die Löslichkeit des frisch gefällten Aminsulfats wird neu bestimmt und höher als ursprünglich angegeben[2] gefunden; sie stimmt mit dem Ergebnis von T. A. Bengtsson[4] überein, der deswegen das Reagens als ungeeignet für die Mikrosulfatbestimmung ablehnt. Die Verff. weisen jedoch darauf hin, daß das wesentliche Kriterium für die Brauchbarkeit eines Reagenses nicht die Löslichkeit des Reaktionsprodukts, sondern nach Feigl die

Empfindlichkeit ist. Der Wert für die Grenzverdünnung von $1:5\cdot10^6$ bestätigt diese Ansicht. Ein Vergleich der Empfindlichkeit mit der von Benzidiniumchlorid und Bariumchlorid an 50 μg SO_4^{2-}/50 ml zeigt, daß 4-Amino-4'-chlorodiphenyl sogar dem Barium überlegen ist und somit das empfindlichste bis heute bekannte Fällungsreagens für Sulfationen darstellt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 197—199 (1959). Univ. Birmingham (Großbritannien). — [2] Belcher, R., A. J. Nutten u. W. I. Stephen: J. chem. Soc. (London) **1953**, 1334; vgl. diese Z. **143**, 132 (1954). — [3] Belcher, R., A. J. Nutten, E. Parry u. W. I. Stephen: Analyst **81**, 4 (1956); vgl. diese Z. **154**, 151 (1957). — [4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 353 (1958); vgl. diese Z. **165**, 363 (1959). E. Bankmann

Über die argentometrische Bestimmung von Halogeniden, Cyaniden, Rhodaniden sowie Kalium mit Variaminblau als Redoxindicator berichten L. Erdey, I. Buzás und K. Vigh[1]. *Zur Chloridbestimmung* wird die 1—150 mg Cl^- enthaltende Probe mit Natronlauge oder Salpetersäure gegen Phenolphthalein neutralisiert, so daß eine schwache Rosafärbung bestehen bleibt. Durch Zusatz von 0,1 n Essigsäure wird diese entfernt, und zur Lösung werden 10 ml Pufferlösung, p_H 3,6 (10,2 ml Eisessig + 2,8 g Natriumacetat werden in Wasser gelöst und auf 1000 ml verdünnt) zugegeben. Nach Zusatz von 3 Tr. Indicatorlösung wird mit Standard-Silbernitratlösung titriert, wobei die Maßlösung nahe dem Umschlag tropfenweise zuzusetzen ist. Der Umschlagspunkt ist durch Auftreten einer Blaufärbung erkennbar. Im Bereich von 0,01—0,1 n Cl^- sind die erhaltenen Resultate sehr genau, während man bei 0,001 n Cl^--Lösungen noch befriedigende Ergebnisse erhält. Bei Chloridkonzentrationen über 0,01 n kann der p_H-Wert mit 0,1 n Essigsäure eingestellt werden. Die Bestimmung der anderen Halogenide erfolgt nach der gleichen Vorschrift, nur daß die Einwaagen wie folgt zu bemessen sind: 0,4—400 mg *Bromid*, 0,6—600 mg *Jodid*, 0,3—300 mg *Rhodanid* oder 0,1—140 mg *Cyanid*. Der p_H-Wert wird auf 4,65 eingestellt (5,7 ml Eisessig + 13,6 g Natriumacetat werden in Wasser gelöst und auf 1000 ml verdünnt). Bei Cyanidlösungen muß der p_H-Wert in allen Konzentrationsbereichen mit dieser Pufferlösung eingestellt werden, während bei den anderen Anionen über 0,01 n der p_H-Wert mit 0,1 n Essigsäure eingestellt werden kann. Die erhaltenen Ergebnisse sind genau. Die *Bestimmung von Kalium* erfolgt, indem Kalium als Tetraphenyloborat gefällt wird. Der Niederschlag wird in Aceton gelöst und durch Zusatz von Standard-Silbernitratlösung das in Aceton und Wasser unlösliche Silbertetraphenyloborat ausgefällt. Der Äquivalenzpunkt wird durch den Indicator angezeigt. Ausführliche Arbeitsvorschriften sind dem Original zu entnehmen, das auch Verfahren zur *Bestimmung von Silber* sowie von *Jodid und Jod in Jodtinktur* enthält.

[1] Talanta (London) **1**, 377—395 (1958). Techn. Univ. Budapest (Ungarn). H. Zimmer

Chlorid läßt sich nach D. T. Lefferts[1] an der Kette Silber-Glaselektrode in Eisessig bei Konzentrationen von 0,4—5 mg in 25 ml mit 0,003 n Silbernitratlösung in Eisessig potentiometrieren. Bei Annäherung an den Äquivalenzpunkt muß langsam titriert werden. Die Ausführung von Blindtitrationen als Vergleich wird empfohlen. In 9 KCl-Analysen (3—12 mg) liegt der größte Fehler bei —0,35%, bei 4 Analysen $\leqq$0,10%. Soll der Chloridgehalt in Wasser bestimmt werden, so werden einfach 10 ml in 80 ml Essigsäureanhydrid titriert. 1—2 ppm Chlorid werden noch erfaßt.

[1] Microchemic. J. **2**, 257—261 (1958). Colgate-Palmolive Co., Jersey City, N. J. (USA). K. Cruse

Zur polarographischen Bestimmung von Jod in wäßriger Lösung verwendet Z. Przybylski[1] die Oxydation zu Jodat mittels Natriumhypobromit in alkalischer Lösung und die Polarographie auf Jodat mit Natriumsulfitzusatz (Eliminierung von Hypobromit und Sauerstoff) und nach Durchperlen von Stickstoff (10 min) zur völligen Befreiung von Sauerstoff. Die zulässigen Konzentrationen an Sulfit bzw. Hypobromit und Natronlauge (0,2 n NaOBr in 0,5 n NaOH) werden sorgfältig untersucht. Die Methode kann für Jodgehalte von 0,2—120 mg/l angewendet werden und ist zur Analyse von Grundwasser, Salzsolen der Erdölindustrie, Bohrwässern u. ä. Produkten geeignet. Der mittlere Fehler liegt bei 1—2%. Gehalte von 35 g/l Chlorid, 0,96 g/l Bromid, 6 g/l Ca, 2 g/l Mg, 0,5 g/l Al und 0,1 g/l Fe^{III} sind tragbar.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **3**, 849—857 (1958) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Petroleum-Institut, Krakau (Polen). K. Cruse

Eisen. L. Sommer[1] kommt auf Grund einer eingehenden spektrophotometrischen Untersuchung der Reaktion von *Chromotropsäure* (1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure) mit *Eisen(III)-ionen* zu dem Ergebnis, daß in den entstehenden grüngefärbten Lösungen zwei Komplexe mit den Zusammensetzungen FeR^- und FeR_2^{5-} existieren. Der erste Komplex mit dem Absorptionsmaximum bei 725 mμ bildet sich überwiegend in schwach saurer Lösung (p_H-Bereich 3,5—4). Mit steigendem p_H-Wert und zunehmender Reagenskonzentration wird der Komplex durch den blaugrünen Komplex FeR_2^{5-} mit dem Absorptionsmaximum bei 640—645 mμ verdrängt, der sich im p_H-Bereich 6,4—8,0 quantitativ bildet. Bei p_H-Werten über 8,0 zersetzen sich die Komplexe bei gleichzeitiger Hydrolyse der Fe^{3+}-Ionen. Im Bereich der quantitativen Bildung von FeR_2^{5-} kann die Reaktion mit Chromotropsäure zum selektiven Nachweis (P_D 5,0) und zur photometrischen Bestimmung von Eisen(III) benutzt werden, ohne daß die Verfahren bemerkenswerte Vorteile gegenüber bekannten Methoden aufweisen. Der Nachweis wird durch Phosphat, Fluorid sowie größere Konzentrationen an Hydroxysäuren und Oxalsäure gestört. Kleine Mengen Ti^{IV}, Cr^{VI}, Mo^{VI} und Nb^{V} stören nicht. Bei der photometrischen Bestimmung stören außer den genannten Stoffen auch Überschüsse an Al^{III}, Be^{II}, U^{VI}, Ti^{IV}, V^{V}, W^{VI}, Zr^{IV} und Mo^{VI}. Die Extinktion ist 25 min beständig, das Lambert-Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 1—15,8 μg Fe/ml erfüllt. — *Ausführung. Nachweis.* Man versetzt 1 Tr. der zu untersuchenden Lösung (p_H etwa 1) auf der Tüpfelplatte mit einem Körnchen Chromotropsäure (oder ihrem Na-Salz) und einigen Körnchen Hexamethylentetramin als Puffer. In Gegenwart von Eisen entsteht eine blaugrüne bis grüne Färbung. — *Photometrische Bestimmung.* Zur sauren Eisen(III)-salzlösung werden rasch 10 ml 1%ige Lösung des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure, 10 ml Pufferlösung (70,1 g Hexamethylentetramin + 5 ml 1 n Salzsäure in 500 ml) und einige Tropfen Ammoniak (1:1) zugegeben. Nach dem Auffüllen auf 50 ml soll der p_H-Wert der Lösung im Bereich 6,8—7,5 liegen. Die Extinktionsmessung erfolgt nach 30 min bei 640 mμ. Ein Zusatz von 5 ml 2%iger Lösung von Kaliummetabisulfit vor dem Reagenszusatz ist zweckmäßig, um eine Oxydation des Reagenses durch Fe^{3+}-Ionen zu verhindern.

[1] Chem. Listy **52**, 1485—1500 (1958) [Tschechisch]. Univ. Brno (Brünn) (ČSR). M. Hřivnáč

Den Einfluß der p_H-Einstellung bei der photometrischen Bestimmung von Eisen mit 2,2'-Bipyridin (2,2'-Dipyridyl) beschreiben N. F. Davis, C. E. Osborne jr. und H. A. Nash[1]. Bei der p_H-Justierung vor der Reagenszugabe erhält man zu niedrige Werte, da das zugegebene Alkali bei lokalem Überschuß $Fe(OH)_2$ ausfällt, das mit dem zugesetzten Reagens nicht mehr reagiert. Wird das Reagens

zuerst zugesetzt, so sinkt die Aktivität der Eisenionen soweit ab, daß bei der Alkaligabe kein $Fe(OH)_2$ ausgefällt wird. Zur Erreichung reproduzierbarer Resultate muß der Reagentienzusatz in dieser Reihenfolge geschehen: Reduktionsmittel, 2,2′-Bipyridin, Pufferlösung und Alkali zur p_H-Einstellung. Ähnliche Bedingungen gelten auch bei der *Eisenbestimmung mit o-Phenanthrolin.*

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2035 (1958). Pitman-Moore Co., Indianopolis, Ind. (USA). H. Zimmer

Kobalt. F. Modrjanu und N. Iorga[1] haben Untersuchungen über die photometrische Kobaltbestimmung als Hexanitrokobaltat(III) angestellt. Unter den unten angegebenen Arbeitsbedingungen ist das Beersche Gesetz im Konzentrationsbereich 0,35—1,50 mg Co/ml erfüllt. 0,5 mg Co können neben der 100fachen Menge Uran(VI) sowie neben 10 mg Pb^{II} oder Sb^{V}, 20 mg Zn^{II}, Cd^{II} oder Mn^{II}, 24 mg Ni^{II} bestimmt werden. Dagegen stören K^+, NH_4^+, Cu^{2+}, V^{V}, Bi^{3+} sowie mehr als 1 mg Cr^{3+} oder 2 mg Sn^{2+}. 1 mg Fe^{3+} kann durch Natriumfluorid maskiert werden. — *Ausführung.* Man versetzt die Lösung von Kobaltnitrat im 25 ml-Meßkolben mit 2 ml Eisessig und 5 ml einer Lösung, die man durch Erhitzen von 120 g chemisch reinem, kaliumfreiem Natriumnitrit und 180 ml bidest. Wasser erhalten hat. Dann leitet man durch die Lösung 10—15 min lang Luft zur Vertreibung von Stickoxyden, füllt mit dest. Wasser auf und photometriert in einer 10 mm-Küvette mit Blaufilter.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 617—618 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem. Inst. rumän. Akad. Wiss. Jassy (Rumänien). H. Nieswand

Ein neues Verfahren zur colorimetrischen Bestimmung von Kobalt beschreiben K. Ray und B. Das Sarma[1]. Versetzt man eine Kobaltlösung mit 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung und 10%iger wäßriger Natriumazidlösung, so entsteht im p_H-Bereich 3,5—7,5 ein intensiv gefärbter Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei 540 mμ liegt. Das Intensitätsmaximum ist bei Raumtemperatur nach 3 Std erreicht. Das Beersche Gesetz ist im Bereich von 1—75 ppm voll erfüllt. — Nähere Einzelheiten sollen später mitgeteilt werden.

[1] Sci. and Cult. **23**, 617 (1958). Univ. College Sci., Calcutta (Indien).
H. Zimmer

Die spektrophotometrische Bestimmung von Kobalt mit 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN), die von G. Goldstein, D. L. Manning und O. Menis[1] beschrieben wird, beruht auf der Reaktion zwischen Co^{III} und PAN bei p_H 3—6. Das Chelat wird mit Chloroform extrahiert und die Absorption bei 640 mμ gemessen, Absorptionsmaxima liegen bei 590 und 640 mμ. Für 0,1—2,4 μg Co ist das Beersche Gesetz bei einem Fehler von etwa 3% erfüllt. Co wird von Th und vielen Störelementen wie Fe, Ni, Zn und Cd durch einen Anionenaustauscher getrennt. Dann stört nur noch Cu^{II} in mehr als der gleichen Menge Co und Ni^{II} in mehr als der 10fachen Menge Co. Spuren Fe können mit Citrat maskiert werden, wozu 300 mg Citrat ausreichen. Die Bestimmung ist für *Spuren Co in ThO_2* durchgeführt worden. — *Arbeitsweise.* Man löst 3 g ThO_2-Probe unter schwachem Erwärmen in 20 ml Salpetersäure (1:1) und einigen Tropfen Flußsäure, dampft nach dem Auflösen zur Trockne ein, versetzt mit 10 ml Salzsäure, dampft wieder zur Trockne, versetzt nochmals mit Salzsäure, dampft zur Trockne ein und löst den Rückstand mit 10 ml 10 m Salzsäure, erhitzt zum Sieden, läßt die heiße Lösung mit 2 ml/min durch einen Anionenaustauscher (Dowex 1X10, 50—100 mesh) laufen, wäscht die Kolonne mit 20 ml heißer 10 m Salzsäure und verwirft den Durchlauf und die Waschflüssigkeit. Man eluiert Co mit 30 ml 4 m Salzsäure, dampft das Eluat zur Trockne, löst mit 5 Tr. konz. Salzsäure und 15 ml Wasser, versetzt mit 2 ml

10%iger Citronensäurelösung, 2 ml 50%iger CH_3COONH_4-Lösung und 1 Tr. gesätt. KJO_4-Lösung. Der p_H-Wert der Lösung soll nun 4,5 betragen. Man versetzt mit 0,5 ml 0,1%iger alkoholischer PAN-Lösung und extrahiert den Komplex im Scheidetrichter durch 3 min Schütteln mit 5 ml Chloroform. Nach 15 min Absitzen trennt man die Chloroformschicht ab, trocknet und mißt die Absorption in 1 cm-Küvetten bei 640 mμ gegen eine Blindprobe.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 192—195 (1959). Oak Ridge Nat. Lab., Tenn. (USA).
HILDEGARD PLUSKAL

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Nickel beschreiben B. DAS SARMA und K. R. RAY[1] in einer kurzen Mitteilung. Die nickelhaltige Lösung wird mit Dimethylglyoxim versetzt und der entstandene Komplex wird in alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff oxydiert. Es entsteht ein neuer, intensiv gefärbter Komplex, dessen Absorptionsmaximum bei 474—476 mμ liegt. Dieser Komplex ist mit organischen Lösungsmitteln nicht extrahierbar. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Probe wird mit Pyrosulfat aufgeschlossen, in Wasser gelöst und filtriert. Eisen und Aluminium werden durch Citrat- oder Tartratzusatz maskiert. Die Lösung wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Amylalkohol extrahiert (5 ml je 10 μg Nickel). Die wäßrige Phase wird abgetrennt und der organische Auszug mit verdünntem Ammoniak gewaschen. — Zur *visuellen Colorimetrie* schüttelt man mit 2 ml 0,5%iger Dimethylglyoximlösung in Amylalkohol und 4 ml 20%iger Natronlauge auf 10—15 μg Ni. — Die Farbe der unteren Phase wird mit gleichwertig behandelten Standards verglichen. — Zur *spektralphotometrischen Bestimmung* wird der Auszug mit dem gleichen Volumen 0,5%iger amylalkoholischer Dimethylglyoximlösung sowie mit $^1/_{10}$ Volumen konz. Alkalilauge versetzt und die Absorption bei 474—476 mμ gemessen. Ausführlichere Einzelheiten sollen später veröffentlicht werden.

[1] Sci. and Cult. **23**, 565—566 (1958). Univ. College Sci. Technol., Calcutta (Indien).
H. ZIMMER

Das papierchromatographische Verhalten der Oxalatkomplexe von Nickel, Kobalt, Eisen(II) und Eisen(III) untersuchen E. J. SINGH und A. K. DEY[1]. Verff. ermitteln bei aufsteigendem Chromatographieren mit 50%igem Äthanol als Fließmittel die Abhängigkeit der R_f-Werte vom Verhältnis Metall : Oxalat. Durch Variieren der Metall-Oxalat-Verhältnisse von 1:0 bis 1:40 wird festgestellt, daß bei Nickel, Kobalt und Eisen(II) die R_f-Werte zuerst bis zu einem Minimum abfallen, dann plötzlich ansteigen, wobei der Niederschlag in Lösung geht, und schließlich wieder etwas kleiner werden. Bei Eisen(III) wird der R_f-Wert durch kleine Oxalatmengen kaum beeinflußt. Erst bei steigender Oxalatkonzentration wird der R_f-Wert etwas größer, um dann geringfügig abzufallen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 95—98 (1959). Univ. Allahabad (Indien).
H. GARSCHAGEN

Die Abtrennung von Palladium von anderen Metallen ist nach G. B. S. SALARIA[1] mit Hilfe einer 1%igen alkoholischen *Dimethylglyoximlösung* möglich. Zur Trennung von 45—58 mg Pd von 49—62 mg Blei versetzt man 100 ml der 2—3 n salzsauren Probenlösung mit 20 ml einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung, läßt 1 Std unter gelegentlichem Umschütteln stehen, filtriert durch einen G4-Glasfiltertiegel, wäscht mit heißem Wasser, dem einige Tropfen 2 n Salzsäure zugesetzt sind, und 50%igem Alkohol, trocknet 1 Std bei 110° C und wägt. Nach der gleichen Arbeitsmethode gelingt auch die quantitative Abtrennung von 45 bis 58 mg Pd von 46—59 mg Wismut oder 44—56 mg Cadmium, bzw. 25—47 mg

Pd von 92—116 mg Thallium oder 40—51 mg Kupfer, bzw. 25—58 mg Pd von 19—35 mg Kobalt oder 16—20 mg *Nickel*. Die Genauigkeiten der Bestimmungen des Palladiums und der abgetrennten Metalle im Filtrat des Palladiumniederschlages nach üblichen Methoden liegen zwischen $-0{,}4$ und $+0{,}25\%$. Die Fehler der Palladiumbestimmungen liegen zwischen 0 und $0{,}27\%$.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 122—123 (1959). Government College, Rohtak, Punjab (Indien). KLAUS BRODERSEN

Ein spektralphotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Platin beschreiben S. S. BERMAN und E. C. GOODHUE[1]. Bei der bekannten Reaktion von Platin(IV)-salzen mit Zinn(II)-chlorid erhält man im UV bei 310 mμ eine starke Absorptionsbande, die die Empfindlichkeit der Methode um das 5fache gegenüber der bisherigen Messung bei 403 mμ steigert. Palladium und Rhodium stören, während bis zu 1 mg Eisen, Kupfer und Chrom und gleiche Mengen von Iridium Fehler von höchstens 3% verursachen. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Lösung, mit 0,4—6 ppm Platin, wird mit 6 ml konz. Schwefelsäure sowie 5 ml konz. Salzsäure versetzt und zum Kochen erhitzt. Wenn die Salzsäure verdampft ist, wird die Lösung abgekühlt, mit etwas Wasser in ein Meßkölbchen überführt und mit 5 ml konz. Perchlorsäure und 2 ml Reagenslösung versetzt. Das Volumen wird auf 25 ml aufgefüllt und die Absorption gegen einen Blindansatz bei 310 mμ gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind genau. Bei Anwendung von 5 cm-Zellen lassen sich noch 0,08—1,2 ppm Platin erfassen. Als Reagenslösung dient eine 2%ige Zinn(II)-chloridlösung in 1,5 m Salzsäure.

[1] Canad. J. Chemistry **37**, 370—374 (1959). Nat. Res. Council, Ottawa (Canada). H. ZIMMER

III. Analyse organischer Stoffe

2. Qualitative und quantitative Analyse

Kohlenwasserstoffe. *Zur Strukturaufklärung von Kohlenwasserstoffen und ihrer Derivate* benutzt N. F. CHAMBERLAIN[1] die kernmagnetische Protonenresonanz (NMR). Während die Grundprinzipien der NMR ausführlich von ANDREW[2] und GUTOWSKY[3] behandelt worden sind, bespricht Verf. die *Vor- und Nachteile dieser Methode in der organischen und Petrolchemie, die Anwendung von internen und externen Standards und die Lage der Absorptionsbanden chemischer funktioneller Gruppen.* Die mit dem Varian V-4300 NMR-Spektrometer bisher gewonnenen Erfahrungen werden in zahlreichen Tabellen dargelegt und die daraus möglichen Informationen für die Molekülstruktur erläutert.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 56—77 (1959). Humble Oil & Refining Co., Baytown, Tex. (USA). — [2] ANDREW, E. R.: Nuclear Magnetic Resonance, Univ. Press. Cambridge, Eng., 1955. — [3] BERL, W.: Physical Methods in Chemical Analysis, Vol. III, Acad. Press., New York 1956, Kapitel über NMR von H. S. GUTOWSKY. F. AULINGER

Über die chromatographische Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen der Zusammensetzung C_5 berichten A. A. ŽUCHOVICKY, B. A. KAZANSKY, O. D. STERLIGOV und N. M. TURKEL'TAUB[1]. Derartige Gemische treten bei der Dehydrogenierung von Isopentan auf und können am besten chromatographisch getrennt und bestimmt werden. Die Verff. verwenden die Gas-flüssig-Verteilungschromatographie sowie die Chromathermographie, mit Al_2O_3 und Diatomit als

Sorbens sowie Dibutylphthalat als flüssiger Phase. Als Trägergas dient Luft. Die Analysen wurden in dem universalen Chromathermograph von N. M. Turkel'taub und A. A. Žuchovicky[2] ausgeführt. Der Temperaturgradient beträgt 2° für 1 cm Ofenlänge bei einer Temperaturverteilung von 20—120° C für die ganze Ofenlänge. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt durch Messung der Wärmeleitfähigkeit der durch die Kolonne strömenden Gase. Auf diese Weise konnten Gemische wie Isopentan/2-Methylbuten-2, Isopentan/Normalpentan, Isopren/Transpiperilen u. a. mit absoluten Fehlern von $\pm 0{,}1$ bis $\pm 2{,}6\%$ bestimmt werden. Ein System von 10 Komponenten wies einen Fehler von höchstens $\pm 2{,}9\%$ auf.

[1] Dokl. Akad. Nauk SSSR **123**, 1037—1040 (1958) [Russisch]. Inst. org. Chem. Akad. Wiss., Bundesinst. Erdölforsch. — [2] Zavodskaja Laborat. **23**, 1023 (1957); vgl. diese Z. **166**, 121 (1959). O. Gautsch

H. M. Frey, J. A. Barnard und H. W. D. Hughes[1] berichten in Ergänzung anderer Arbeiten[2] über die *gaschromatographische Trennung einer Mischung aus Äthan, Äthylen, Propan und Propylen*. Es wird dazu eine Säule (etwa 7,50 m lang, 0,6 cm ⌀) aus Acetonylaceton auf Firebrick bei 0° C und Wasserstoff (30 ml/min) als Trägergas verwendet. Innerhalb 1 Std können damit nicht nur die obengenannten Kohlenwasserstoffe, sondern beinahe alle C_2-C_5-Kohlenwasserstoffe, einschließlich vieler cyclischer Isomeren, getrennt werden. Die Trennung von *Buten-1* und *Isobutylen* ist fast vollständig. Zur Trennung von *1,1-Dimethylcyclopropan* und *3-Methylbuten-1* wird eine 2. Säule (etwa 0,9 m lang) mit einer Lösung von Silbernitrat in Glykol auf Fireclay nachgeschaltet. Die Lebensdauer einer „gemischten" Säule soll jedoch kürzer sein als die der Doppelsäule. — Barnard und Hughes[2] hatten zur Trennung solcher Kohlenwasserstoffgemische eine „gemischte" Säule vorgeschlagen, deren stationäre Phase aus einem Gemisch von Silbernitrat in Äthylenglykol auf Celite und Triisobutylen auf Celite bestand. Die Säule war 4 m lang und hatte einen Durchmesser von 6 mm; als Trägergas wurde Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von 0,4 l/Std verwendet. Bei 25° C wurden gute Trennungen erzielt.

[1] Nature (London) **183**, 743—744 (1959). Univ. Southampton (England). — [2] Barnard, J. A., u. H. W. D. Hughes: Nature **183**, 250 (1959). — Drew, C. M., u. J. R. McNesby: Vapour Phase Chromatography, p. 213, Butterworths, 1957. — Fredericks, E. M., u. F. R. Brooks: Analyt. Chemistry **28**, 297 (1956); vgl. diese Z. **154**, 37 (1957). — Frey, H. M., u. G. B. Kistiakowsky: J. Amer. chem. Soc. **79**, 6373 (1957). D. Jentzsch

Alkylbromide. W. E. Harris und W. H. McFadden[1] beschreiben die gaschromatographische *Bestimmung von 2-Brombutan und 1-Brom-2-methylpropan* mit Hilfe einer Differenzmethode. Durch eine kurze Reaktionssäule aus Silbernitrat auf Firebrick/Schwefelsäure-Firebrick/Dinatriumhydrogenphosphat-Firebrick kann bei Zimmertemperatur das 2-Brombutan ohne Verlust an 1-Brom-2-methylpropan zurückgehalten werden. Durch 2 Aufnahmen — mit und ohne Reaktionssäule — können die beiden Verbindungen quantitativ bestimmt werden. Der Einfluß der Temperatur, der Länge der Reaktionszone und anderer Variabler wird ebenso wie die Einwirkung auf andere Alkylbromide untersucht. Die Reaktion ist für sekundäre und tertiäre Alkylbromide spezifisch. — *Apparatur und Arbeitsweise.* Als Gaschromatograph diente das Modell Kromo-Tog K 2 der Burrell-Corp. Das Helium hatte eine Strömungsgeschwindigkeit von 50 ml/min. Die Trennsäulen hatten eine Länge von 1 oder 2,5 m bei einem inneren Durchmesser von 7 mm. Sie waren gefüllt mit Firebrick (Fisher Scientific Co, 40—60 mesh), das mit Tween 60 (Atlas Powder Co.) oder Dimethylsulfalon (Shell Chemical Corp.) imprägniert war.

Die Reaktionsglassäule war 10—15 cm lang (8 mm ⌀). 3 cm vom eingefüllten Firebrick waren mit Silbernitrat (1 g Salz auf 1 g Firebrick) imprägniert; es folgten einige Millimeter reines Trägermaterial, schließlich 2 cm schwefelsäureimprägniertes Firebrick, das mit Dinatriumhydrogenphosphat versetzt war. Diese Anordnung war notwendig, um die Reaktionsprodukte festzuhalten. Bei einfachen Mischungen wurde die Trennsäule auf 70° C geheizt, bei Mehrkomponentenmischungen wurde die Temperatur von 55° C auf etwa 105° C mit etwa 1,2° C/min gesteigert. Wenn die Summe der beiden Verbindungen bestimmt werden sollte, wurde in der Reaktionssäule nur Firebrick verwendet. Chromatogramme zeigten die Wirkungsweise der Anordnung. Als innerer Standard diente Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan).

[1] Analyt. Chemistry **31**, 114—117 (1959). Atomic Energy of Canada, Ltd., Chalk River, Ont. (Canada). D. Jentzsch

Die relativen Aciditäten von organischen Säuren in Wasser und Pyridin werden von C. A. Streuli und R. R. Miron[1] untersucht. Ausgangspunkt der Untersuchungen waren Überlegungen, inwieweit sich die Eigenschaften organischer Säuren in wäßriger Lösung (p_K-Werte) auf Lösungen in Pyridin (Halb-Neutralisationspotentiale) übertragen lassen und damit dem Analytiker ohne eigene Versuche die Voraussage gestatten, nur aus den in der Literatur vorhandenen p_K-Werten organische Säuren potentiometrisch in Pyridin zu titrieren. *Meta-* und *parasubstituierte Benzoesäuren* und *aliphatische Monocarbonsäuren* zeigen gleiches Verhalten in Wasser und Pyridin; die Mehrzahl der *orthosubstituierten Säuren* werden in Pyridin relativ schwächer, während *kurzkettige Dicarbonsäuren* stärker werden. Auch *phenolische Verbindungen* ergeben eine relative Zunahme der Acidität in Pyridin. Zweibasische Säuren, deren erste und zweite Dissoziationskonstanten (p_{K1} und p_{K2}) um mehr als 0,94 auseinander liegen, ergeben zwei Potentialsprünge in Pyridin. Die Arbeit enthält weiterhin Angaben über die Möglichkeit der Titration zweier Säuren desselben Typs oder verschiedener Struktur in Pyridin aus den vorliegenden p_K-Werten bzw. Halb-Neutralisationspotentialen und in mehreren Tabellen eine Gegenüberstellung der aus den Versuchsergebnissen berechneten p_K-Werte mit den Literaturwerten für die untersuchten organischen Säuren. Die Übereinstimmung ist zum Teil recht befriedigend.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1978—1982 (1958). Amer. Cyanamid Co., Stamford, Conn. (USA). H. Specker

Massenspektren von Estern. A. G. Sharkey jr., J. L. Shultz und R. A. Friedel[1] untersuchen mit einem Consolidated Massenspektrometer Modell 21—103 unter normalen Bedingungen 31 *aliphatische Ester* vom Molekulargewicht 60 *(Methylformiat)* bis 200 *(Decylacetat)*. Die Massenspektren aller Ester zeigen neben den Peaks der Bruchstückionen intensive Ionenpeaks bei Massenzahlen, die den „rearrangement ions" entsprechen. Mit Hilfe dieser durch Umordnung innerhalb des Moleküls entstandenen Ionen und der Bruchstückionen ist es möglich, in einem unbekannten *Gemisch von Estern, Alkoholen* und *Säuren* (Fischer-Tropsch-Syntheseprodukte) den Estertyp zu bestimmen. — In einer Tabelle werden die Massenspektren der 31 untersuchten Ester aufgeführt mit allen Angaben wie im API-Katalog des Carnegie Institute of Technology. Die Bildung von „rearrangement ions[2]" in Estern wird ausführlich diskutiert und an Hand mehrerer Tabellen und Figuren erläutert.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 87—94 (1959). Bureau of Mines, Region V, Pittsburgh, Pa. (USA). — [2] Field, F. H., u. J. L. Franklin: Electron Impact Phenomena, p. 185—194, Academic Press, New York, 1957. F. Aulinger

Die bei der Linaloolbestimmung nach M. L. S. GLICHITCH, sowie nach A. T. FIORE[1] entstehenden Ester und Nebenprodukte wurden von D. HOLNESS[2] gaschromatographisch untersucht. Zur Trennung wurde eine 1,8 m lange, mit *„Polypropylensebacinat" auf Celite als stationärer Phase* gefüllte Trennsäule bei 135° C und einem Trägergasdurchfluß von 40 ml N_2/min benutzt. Es stellte sich heraus, daß die Reaktionsprodukte der Veresterungsmethode nach GLICHITCH (Methode I) komplexer sind als nach FIORES Methode (Methode II). Beide Methoden ergeben reproduzierbare Resultate. Bei Methode I können aber leichter kleinere Fehler auftreten. Methode I liefert 4%, Methode II 1% geringere Linaloolgehalte, als dem tatsächlichen Linaloolgehalt entspricht. Methode II ist gegenüber Temperaturveränderungen weniger empfindlich als Methode I.

[1] Analytical Methods Committee, Analyst **82**, 325 (1957); vgl. diese Z. **160**, 459 (1958). — [2] Analyst **84**, 3—10 (1959). Unilever Ltd., Central Perfumery Dep., London (England). E. BAYER

Sulfoxyde lassen sich, wie D. C. WIMER[1] mitteilt, mit Perchlorsäure in Essigsäureanhydrid potentiometrisch titrieren. Sulfoxyde, die in Essigsäureanhydrid unlöslich sind, können nicht erfaßt werden. Sulfide und Sulfone stören nicht. — *Arbeitsweise.* Etwa 0,001 Mol Probe wird in 75 ml Essigsäureanhydrid gelöst und mit 0,1 n Perchlorsäure in Dioxan (9 ml 70%ige Perchlorsäure, mit Dioxan auf 1000 ml aufgefüllt; nach 24 Std gegen Kaliumhydrogenphthalat gestellt) titriert. Der Endpunkt wird potentiometrisch mit einer Glaselektrode ermittelt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2060—2061 (1958). Abbott Labs., North Chicago, Ill. (USA). G. KAINZ

Zur Analyse von Sulfonylchloriden verwenden M. R. F. ASHWORTH, W. WALISCH und G. KRONZ-DIENHART[1] die Umsetzung mit Natriumsulfid, die schnell abläuft und sowohl eine visuelle wie auch insbesondere eine polarovoltammetrische Bestimmung des Endpunktes, letztere mit dem Gerät „Titravit[2]" zuläßt. Indicator ist im ersten Fall die mit der Bildung von Polysulfiden (Natriumsulfidüberschuß reagiert mit bei der Titrationsreaktion abgeschiedenem Schwefel) verbundene Gelbfärbung, die allerdings nur in 0,05—0,1 m Lösungen auswertbar ist. Bei Titration an Platinelektroden (15 mm-Spiralen, 0,3 mm stark und im Abstand von 5 mm) ist der Äquivalenzpunkt bei Reaktion von 0,025 m p-Toluolsulfonylchloridlösung in 50%igem Aceton mit 0,1 m Natriumsulfidlösung durch einen Potentialsprung von etwa 500 mV gekennzeichnet. Bei *Disulfonylchloriden* werden beide Sulfonylgruppen simultan titriert. Ein Wechsel von 95%igem bis zu 40%igem Aceton beeinflußt das Ergebnis nicht. Dioxan ist als Lösungsmittel ungeeignet. Bis zu 0,001 m Lösungen lassen sich titrieren, wenn auf 30—40° C erwärmt wird.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 96—98 (1959). Univ. Saarbrücken. — [2] WALISCH, W., u. M. R. F. ASHWORTH: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 632 (1958); vgl. diese Z. **167**, 435 (1959). K. CRUSE

Die Zonenbeweglichkeiten von ein- und zweiwertigen aliphatischen Ammoniumionen (C_1—C_{18}) haben J. T. EDWARD und R. CRAWFORD[1] bei der Papierelektrophorese auf Whatman-Papier Nr. 3 zwischen Glasplatten in der Vorrichtung nach A. B. FOSTER[2] (2 µl-Aufgabe in 1%iger Lösung in Äthylalkohol, bei 25° C und Elektrolyse mit 7,88 V/cm über 30—70 min) in 0,04—0,15 m Salzsäure oder Kaliumchloridlösung bestimmt und die Ergebnisse nach Korrektur des endosmotischen Einflusses und mit N-β-Oxyäthyl-2,4-dinitroanilin als Bezugssubstanz (1%ige Lösung in 50%igem Alkohol) mit der Theorie von H. G. KUNKEL und A. TISELIUS[3] verglichen. Für kleine einwertige Ionen wird Übereinstimmung festgestellt, sofern der durch das Papier bedingte Hinderungsfaktor berücksichtigt

wird. Bei größeren Ionen wird die Adsorption hemmend. Zweiwertige Ionen zeigen in Salzsäure gemaserte Zonen. Gute Zonen werden in jedem Fall in Essigsäurelösung (a bis zu 60%ig) erhalten. Hier folgen die Beweglichkeiten sehr gut der Beziehung $u = 0{,}64u_0\ (1 - 0{,}011a)$, nach der auch die Viscositäten berücksichtigt werden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 449—456 (1958). Trinity College, Dublin (Irland). — [2] Chem. and Ind. **1952**, 1050. — J. chem. Soc. (London) **1953**, 982. — [3] J. gen. Physiol. **35**, 89 (1951); vgl. diese Z. **153**, 381 (1956). K. Cruse

Zur Mikrobestimmung von Nitro- und Nitrosogruppen verwenden T. S. Ma und J. V. Earley[1] *$TiCl_3$-Lösungen als Titrationsmittel.* Zur Stabilisierung dieser Lösungen werden 100 ml 12 n Salzsäure und 200 g amalgamiertes Zn/l zugesetzt. Dann steigt die Normalität während der 1. Woche noch ganz schwach an, bleibt dann 3 Wochen sehr konstant und sinkt anschließend sehr stark ab. Wesentlich ist die Aufbewahrung unter vollständigem Luftabschluß, was in einer zum Schutz gegen Lichteinwirkung mit Al-Folie umgebenen Machlett-Flasche geschieht, deren Ausflußspitze gasdicht in den Hals des 2 Seitenansätze tragenden Kölbchens eingesetzt ist. Die beiden anderen Öffnungen dienen zum Durchgang für N_2 und zum Einbringen der Substanz. Die Reduktion der NO_2-Gruppe bzw. NO-Gruppe zur NH_2-Gruppe erfordert 6 $TiCl_3/NO_2$-Gruppen und 4 $TiCl_3$/NO-Gruppen. Die relative Genauigkeit der Methode beträgt ± 0.3%. Aromatische Nitrogruppen lassen sich gut reduzieren, während aliphatische Nitrogruppen ziemlich resistent gegen $TiCl_3$ sind und nicht immer quantitativ reduziert werden. Nitrosoverbindungen werden im allgemeinen innerhalb von 3 min reduziert. Kupferron kann nicht bestimmt werden, weil die Reduktion nicht zur NH_2-Gruppe führt, sondern zur Aufspaltung der N—N-Bindung. 2 andere N-Nitrosoverbindungen sind bei 100% $TiCl_3$-Überschuß innerhalb von 10 min reduziert worden. Nitrosoverbindungen außer den N-Nitrosoverbindungen können auch neben Mononitroverbindungen außer p-Nitrobenzaldehyd und neben einigen Dinitroverbindungen bestimmt werden, wenn man die sonst übliche Pufferlösung durch Salzsäure ersetzt. — *Arbeitsweise. Herstellung der 0,04 n $TiCl_3$-Lösung.* Man gibt 20 ml 20%ige $TiCl_3$-Lösung zu 100 ml konz. Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 880 ml, filtriert durch Glaswolle in die Machlett-Bürette, versetzt mit 200 g amalgamiertem Zn und läßt über Nacht stehen. Das verwendete Wasser muß 15 min gekocht und unter N_2-Durchleiten gekühlt sein. — *Einstellung der $TiCl_3$-Lösung.* Man bringt 10 ml 1,8 n Schwefelsäure und 4,9 ml 0,06 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung in die Reaktionsflasche, leitet 15 min N_2 mit 20 ml/min unter magnetischem Rühren der Lösung durch die Apparatur, titriert mit 0,04 n $TiCl_3$-Lösung, bis die gelbe Farbe fast verschwunden ist, versetzt mit 2 Tr. 0,5%iger Diphenylaminlösung in konz. Schwefelsäure und beendet die Titration, wenn der Farbumschlag der tief purpur gefärbten Lösung nach ganz schwach Graublau mindestens 1 min konstant bleibt. Die 0,03 n $TiCl_3$-Lösung wird in gleicher Weise gegen 0,035 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung eingestellt. — *Einstellung der Eisenalaunlösung.* Man spült die Reaktionsflasche der Machlett-Bürette 5 min mit N_2 (20 ml/min), füllt mit 3,5—4,0 ml eingestellter $TiCl_3$-Lösung, versetzt mit 4 ml 12 n Salzsäure, titriert aus einer 5 ml-Bürette mit $NH_4Fe(SO_4)_2$-Lösung, bis die schwach blaue Farbe fast verschwindet, fügt 2 ml 2,5 m NH_4SCN-Lösung hinzu und titriert, bis eine schwache Rosafärbung mindestens 1 min stabil bleibt. — *Bestimmung der NO_2-Gruppe.* Man löst 3—8 mg feste oder flüssige Substanz in dem Reaktionskolben der Machlett-Bürette in 4 ml 95%igem Alkohol, versetzt mit 7 ml 2,5 m CH_3COONa-Lösung, leitet 5 min N_2 mit 20 ml/min hindurch, titriert mit 0,04 n $TiCl_3$-Lösung bis zur dunklen Violettfärbung, versetzt nach 3 min mit 4 ml konz. Salzsäure und titriert aus einer 5 ml-Bürette mit 0,035 n $NH_4Fe(SO_4)_2$-Lösung, wie bei der Einstellung dieser Lösung beschrieben. Nach dem gleichen Verfahren führt man

eine Blindprobe durch. — *Bestimmung der NO-Gruppe.* Man löst 4—9 mg Substanz in 5—10 ml Wasser oder 95%igem Alkohol, versetzt mit 5 ml 2,5 n CH_3COONa-Lösung, leitet 5 min N_2 mit 20 ml/min durch die Lösung, titriert mit 0,03 n $TiCl_3$-Lösung bis zum Auftreten der dunklen Violettfärbung und nach 3 min Zugabe von 4 ml 12 m Salzsäure mit 0,025 n $NH_4Fe(SO_4)_2$-Lösung, wie eben für die NO_2-Bestimmung beschrieben, zurück. N-Nitrosoverbindungen werden mit einem Überschuß von 50—150% $TiCl_3$ reduziert. Vor der Salzsäurezugabe soll 10 min gewartet werden. Es ist ebenfalls eine Blindprobe nach dem gleichen Verfahren durchzuführen. — *Analyse von Mischungen.* Man löst die Mischung in 5—10 ml Wasser oder 95%igem Alkohol, versetzt mit 4 ml 12 m Salzsäure, leitet 5 min N_2 hindurch und fügt etwa 6 ml 0,03 n $TiCl_3$-Lösung hinzu. Nach 3 min titriert man mit 0,025 n $NH_4Fe(SO_4)_2$-Lösung und 2 ml 2,5 m NH_4SCN-Lösung als Indicator zurück und führt ebenfalls eine Blindprobe durch.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 129—140. Brooklyn College, New York City, N.Y. (USA). Hildegard Pluskal

Eine neue Methode zur Bestimmung von Methylal neben Formalin und Methanol beschreiben O. Heggelund und K. Ruzicka[1]. Das Gemisch wird zur Abtrennung des Formaldehyds mit Natriumsulfit umgesetzt und anschließend sämtliches Methylal zusammen mit einem Teil des Methanols fraktioniert abdestilliert. Aus dem Brechungsindex des gewogenen Destillates wird der Methylalgehalt ermittelt. Geringe Mengen Wasser und Formaldehyd, welche bei der Destillation mit übergehen, werden gesondert bestimmt und im Ergebnis berücksichtigt. — *Apparatur.* An einem 1 l-Rundkolben mit Fraktionieraufsatz (50 cm lang, 2,5 cm ⌀, Füllung Keramikperlen, 7 mm ⌀) schließt sich ein 50 cm langer, schräg absteigender Wasserkühler an. Dieser ist wiederum mit einem vertikal stehenden, 25 cm langen Kühler verbunden, der mit einer Harnstoff-Wassermischung auf −5° C gekühlt wird. Als Vorlage dient ein mit Eis-Ammoniumchlorid auf −15° C gekühlter Kolben. — *Arbeitsweise.* 100 ml Probe, 50 g gepulvertes Natriumsulfit (ausreichend für 35% Formaldehyd) und 100 ml Methanol werden zum Sieden erhitzt. Man destilliert 20 min (20—40 Tr./min), läßt anschließend das Kühlwasser aus dem ersten Kühler und setzt die Destillation noch 10 min fort. Während Methylalmengen von etwa 2% quantitativ in dieser Zeit übergehen, muß bei Gehalten bis zu 8% insgesamt 60 min destilliert werden. Das Destillat wird genau gewogen und mit etwa 1 g eine Wasserbestimmung nach Karl Fischer durchgeführt (der Wassergehalt liegt meistens bei 0,1, immer unter 1%). Durch Zugabe von Wasser

Tabelle

Zusammensetzung der Eichlösung			n_D^{20}
Methylal %	Methanol %	Wasser %	
0,0	99,0	1,00	1,3299
8,0	91,0	1,00	1,3317
20,0	79,0	1,00	1,33455
28,0	71,0	1,00	1,3365
40,0	59,0	1,00	1,33945

aus einer Mikrobürette stellt man das Destillat auf genau 1,00% Wasser ein und bestimmt anschließend die Refraktion bei 18° C. Den Methylalgehalt entnimmt man einer Eichkurve, die aus den in der Tabelle aufgeführten Werten aufzustellen ist. 0,1% Formaldehyd erhöht die Refraktion um 0,00015. Bei kleinen Methylalgehalten führt man deshalb in dem verbleibenden Destillat eine Formaldehydbestimmung

nach der Sulfitmethode durch und bringt eine entsprechende Korrektur an. Nach den Beleganalysen liefert die Methode bei Methylalgehalten von 0,2—8,7% gute Ergebnisse.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 138—139 (1959). Gullaug Kjemiske Fabrikker A/S, Lilleström (Norwegen). H. Garschagen

Eine gaschromatographische Mikrobestimmung von Formyl- und Acetylgruppen, bei der mit 1—2 mg Substanz Formyl- und Acetylgruppen nebeneinander nachgewiesen werden können, geben H. Spingler und F. Markert[1] an. Eine Destillation der nach Umesterung mittels p-Toluolsulfosäure und Methanol aus den Acylverbindungen gewonnenen Methylester der Ameisen- bzw. Essigsäure ist nicht notwendig und erwünscht, da hierbei zu große Verdünnung des Esters auftritt. Wenn an Stelle von p-Toluolsulfosäure eine flüchtige Säure verwendet wird, kann die Umesterungslösung direkt in den Chromatographen gegeben werden. — *Arbeitsweise.* 0,005—0,01 mg-Äquivalent Substanz werden in ein Bombenrohr (7 × 80 mm) zusammen mit einer genau abzuwiegenden Menge (100 µl) 0,5—2 n methanolischer Salzsäure eingeschmolzen, 30 min in ein siedendes Wasserbad gestellt, mittels Eis-Kochsalzmischung abgekühlt, das Bombenrohr geöffnet und mit einer Mikrometerspritze ein aliquoter Anteil der Umesterungslösung (20 µl) entnommen. Da bei der quantitativen gaschromatographischen Bestimmung die Verhältnismethode angewandt wird, braucht die Flüssigkeit nicht genau reproduziert eingebracht zu werden. Getrennt wird mit einer 2 m-Säule („K") bei 65° C und einem Trägergasdurchfluß von 23 ml He/min. Die dem Methanol, dem Ameisensäure- und dem Essigsäuremethylester zukommenden Bandenflächen werden aus dem Produkt der Bandenbreite in halber Höhe und der Ausschlagshöhe berechnet. Der Acylgehalt ergibt sich dann nach:

$$\text{Prozent Acyl} = F \cdot \frac{\text{Esterfläche} \times \text{Einwaage methanolischer HCl}}{\text{Methanolfläche} \times \text{Einwaage Substanz}} \cdot$$

Der Faktor F wird durch Testsubstanzen (Aspirin, Gitaloxin) ermittelt. Die maximalen Abweichungen betragen bei den untersuchten Acylverbindungen 4% vom Absolutwert. Die methanolische Salzsäure sollte mindestens alle 10 Tage frisch bereitet werden. Etwa auftretende Verschmutzungen der Trennsäulen werden durch 20—30 min Spülen mit Trägergas bei 130—160° C entfernt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 122—128. C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof. E. Bayer

Aliphatische Ketone lassen sich nach Untersuchungen von J. Franc[1] als *Thiosemicarbazone* papierchromatographisch voneinander trennen und dann einzeln empfindlich nachweisen und auch halbquantitativ bestimmen. Die 2,4-Dinitrophenylhydrazone[2] erweisen sich hierzu wenig brauchbar, da die R_f-Werte zu nahe beieinander liegen. — *Ausführung.* Zur Herstellung der Thiosemicarbazone läßt man 1 ml Keton und 1 g Thiosemicarbazid durch 1stündiges Erwärmen unter Rückfluß auf dem Wasserbad miteinander reagieren, verdünnt das ausgekühlte Reaktionsgemisch mit einigen Tropfen Wasser, schüttelt die entstandenen Thiosemicarbazone mit Äther aus und trägt von dieser Lösung eine entsprechende Menge zum Chromatographieren auf. — Das Whatman-Papier Nr. 1 imprägniert man mit einer 30%igen alkoholischen Lösung von Formamid oder Dimethylformamid oder mit einer 20%igen Acetamidlösung. Nach dem Abfließen des Alkohols chromatographiert man in einer mit den Dämpfen der fixen und mobilen Phase gesätt. Kammer. Auf den Startpunkt trägt man eine 2—10 µg Thiosemicarbazon entsprechende Menge ihrer ätherischen Lösung auf. Man entwickelt ab-

steigend mit Cyclohexan/n-Butanol (25:1), Chlorcyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol bei 26—31° C. Zum Sichtbarmachen der Tüpfel besprüht man mit 5%iger Silbernitratlösung und zieht das Papier durch eine 1—2%ige Ammoniaklösung. Nach dem Auftreten der Schwärzungen wäscht man mit dest. Wasser aus. Das Trocknen darf nicht im Licht, sondern soll zwischen Filterpapier erfolgen. 1—2 μg Thiosemicarbazone sind so noch faßbar. Auch Ehrlich-Reagens (1%ige Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in 2 n Salzsäure) ist brauchbar. Es gibt mit den Thiosemicarbazonen gelbe Flecke, die intensiv hellblau bis orange fluorescieren. — *Bestimmung von Methylcyclohexanon in technischem Cyclohexanon.* Man löst 1 g Thiosemicarbazid im 100 ml-Kolben in 25 ml Wasser in der Wärme. In die heiße Lösung fügt man 1 ml des zu untersuchenden Cyclohexanons, in 2—3 ml Alkohol gelöst. Die anfangs trübe Lösung klärt sich, und langsam beginnt die Ausscheidung weißer Thiosemicarbazonkristalle. Man filtriert sie durch einen Sinterglastiegel (G 3), wäscht mit etwas Wasser nach, trocknet im Infrarot und stellt eine 2%ige alkoholische Lösung her. 0,05 μl dieser Lösung trägt man auf ein mit Formamid imprägniertes Whatman-Papier auf, entwickelt mit Cyclohexan/n-Butanol (25:1) und macht die Flecken wie angegeben sichtbar. Die Methode läßt sich zur halbquantitativen Bestimmung verwenden, indem man Chromatogramme entsprechend 0,25—1% Methylcyclohexanon herstellt und die abgestuften Flecken nach Größe und Intensität der Schwarzfärbung mit denen der zu untersuchenden Proben vergleicht. — *Bestimmung von p-Toluylaldehyd in technischem Dimethylterephthalat.* 1 g des technischen Produkts erhitzt man mit 1 g Thiosemicarbazid und 3 ml Äthanol 1 Std lang unter Rückfluß. Das ausgekühlte Reaktionsgemisch schüttelt man mit Äther aus und engt den Extrakt auf 5 ml ein. Auf das Chromatogramm trägt man 0,25 ml der Lösung auf und verfährt zum Nachweis (mit Ehrlich-Reagens) und zur halbquantitativen Bestimmung wie beschrieben. — Für 14 Ketone werden die mit den verschiedenen Lösungssystemen erhaltenen R_f-Werte mitgeteilt. — Die Beziehung zwischen *AK* und der Gesamtenergie der möglichen zwischenmolekularen Wasserstoffbrücken zwischen der fixen bzw. mobilen Phase und der zu trennenden Substanz wird diskutiert.

[1] Chem. Listy **52**, 2311—2315 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Gasparič, J., u. M. Večeřa: Chem. Listy **51**, 287 (1957); vgl. diese Z. **158**, 227 (1957). H. Freytag

Einen empfindlichen Nachweis für aliphatische Ketone mit der Konstitution RCH_2COCH_2R' gründen E. Sawicki und T. W. Stanley[1] auf die Kondensation mit 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, welche zu intensiv blau gefärbten Verbindungen mit einem Absorptionsmaximum um 598 mμ führt. — *Arbeitsweise.* Die Probe wird in Äthylenglykolmonomethyläther (Glykolmonomethyläther mit 0,1% 2,4-Dinitrophenylhydrazin wird eine Nacht über Silicagel getrocknet und anschließend fraktioniert, KP 122—123° C bei 750 Torr) gelöst. 0,5 ml dieser Lösung gibt man in ein 15 ml-Zentrifugenröhrchen zu 0,1 ml (60—85 mg) eines Gemisches von 1 Teil 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd und 3 Teilen wasserfreiem Aluminiumchlorid. Hierbei erfolgt eine kräftige exotherme Umsetzung, wobei sich bei positiver Reaktion innerhalb 3 min eine klare Blaufärbung ausbildet. Man erhitzt kurz zum Sieden, verdünnt nach 5 min mit Glykolmonomethyläther zu 3 ml und nimmt das Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich unter Berücksichtigung eines analog angesetzten Reagentienblindwertes auf. In einer Tabelle sind im Original Farbe, Absorptionsmaximum und Erfassungsgrenzen von 22 aliphatischen Ketonen aufgeführt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 122—124 (1959). Robert A. Taft Sanitary Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA). H. Garschagen

Der Aldehydnachweis in Aceton mit Hilfe der Schiffschen und Tollensschen Reaktion ist nach Untersuchungen von M. Zeman, M. Klátil und K. Pánek[1] unzuverlässig. Aceton, das mit 5%iger Natronlauge (10:1) unter Rückfluß gekocht und dann rektifiziert worden ist (Widmer-Kolonne), gibt nämlich die genannten Reaktionen in gleicher Intensität wie das unbehandelte Aceton. Auch die Reinigung des Acetons von Aldehyden mit Silbernitrat nach M. W. Tamele und L. B. Ryland[2] mit anschließender Rektifizierung ändert nichts an dem positiven Ausfall der beiden Nachweise. Diese Feststellungen haben insofern Bedeutung, als Aldehyde hygienisch bedenkliche Verunreinigungen des Acetons sind. Die Verff. empfehlen, zur Kontrolle des Acetons die Aldehyde nur polarographisch zu ermitteln.

[1] Chem. Průmysl **8**, 638—640 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lab. Abteilung f. Sicherheit d. Arbeit, Gottwaldov (ČSR). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 16 (1936); vgl. diese Z. **116**, 45 (1939). H. Freytag

Zur Bestimmung von O-Acetylgruppen entwickeln L. Mázor und T. Meisel[1] das folgende auf Arbeiten von G. Zemplén und Mitarb.[2] zurückgehende Verfahren. — Die organische Verbindung wird in absoluter methanolischer Lösung oder Suspension mit einer bekannten Menge 0,1 n Kaliummethylatlösung verseift und danach das nichtverbrauchte Kaliummethylat nach Hydrolyse als Kaliumhydroxyd titriert. Als Indicator dient Phenolphthalein oder, falls die Lösung farbig ist, das chemilumineszierende Lucigenin. Ist die direkte Titration in der Lösung nicht ausführbar, weil die Verbindung saure oder basische Gruppen enthält, so wird nach Desacetylierung mit 1 n Kaliummethylat das entstandene Methylacetat in einer geschlossenen Apparatur abdestilliert, in Laugenlösung aufgefangen und der Laugenüberschuß nach Hydrolyse zurücktitriert. Das Verfahren wurde mit gutem Erfolg bei Acetylbestimmungen in reduzierenden und nichtreduzierenden *Zuckeracetaten*, *Celluloseacetaten*, *Polyvinylacetaten*, *β-Naphtholacetat*, *Pregnenolonacetat*, *3α-Acetoxy-5β-ergost-22-en*, weiterhin in *Diacetylmorphin* erprobt. Ein Vorteil des Verfahrens gegenüber den bekannten Methoden ist seine schnelle Ausführbarkeit und der Umstand, daß die Verseifung sich auch in heterogener Phase vollzieht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 130—133 (1959). Techn. Univ. Budapest (Ungarn). — [2] Zemplén, G., u. A. Kunz: Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1705 (1923). — Zemplén, G.: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1258 (1926); vgl. diese Z. **116**, 453 (1939). — Zemplén, G., A. Gerecs u. I. Hadácsy: Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 1827 (1936). H. Garschagen

Die Zusammensetzung des Azotometergases bei der Aminogruppenbestimmung nach van Slyke haben G. Kainz und H. Huber[1] gaschromatographisch untersucht. Mittels der Janák-Methode[2] wurden die Verbindungen an Säulen (4 m × 0,6 cm) mit Aktivkohle getrennt. Es wurde nachgewiesen, daß bei Verbindungen, welche bisher zu hohe Aminostickstoffwerte lieferten, außer Stickstoff beträchtliche Mengen N_2O im Azotometergas vorhanden waren. Hohe Werte an Distickstoffoxyd fanden sich z. B. bei der Reaktion folgender Substanzklassen: *Isonitrosoverbindungen*, *Verbindungen mit aktiven Methylengruppen* [*Malonsäure*, *Acetessigester*, *Cyclohexanon*, *Glycin* (intermediäre Bildung von Desaminierungsprodukten!)], *Monohalogenessigsäuren*, *Phenolen*, *Nitrosophenolen*, *Reduktionsmitteln*, *Indolderivaten*, *Lactamen* und *aromatischen Sulfonsäureamiden*. Das Verhältnis N_2/N_2O schwankte bei den angeführten Verbindungen innerhalb weiter Grenzen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 51—60. Univ. Wien (Österreich). — [2] Janák, J.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **19**, 684 (1954). — Chem. Listy **47**, 464, 817, 828, 837 (1953); vgl. diese Z. **142**, 453, 454 (1954); sowie diese Z. **154**, 38 (1957). E. Bayer

Einen Tüpfeltest zum Nachweis von N-Cyanoverbindungen beschreiben F. Feigl und V. Gentil[1]. Aliphatische und aromatische N-Cyanoverbindungen können durch Erhitzen mit Zink und Mineralsäuren nachgewiesen werden. Hierbei spaltet sich Cyanwasserstoff ab, der durch Blaufärbung eines mit Kupferacetat-Benzidinacetat imprägnierten, feuchten Filterpapieres erkannt wird. Es lassen sich noch 10 μg Dicyandiamid/0,05 ml, 8 μg Cyanamid bzw. 20 μg Kaliumcyano-Harnstoff nachweisen. — *Ausführung.* In einem Reagensglas von etwa 6 cm Länge wird die zu prüfende Substanz oder 1 Tr. Lösung mit etwas granuliertem Zink und einigen Tropfen Salzsäure (1:5) versetzt. Die Öffnung des Reagensglases wird mit einem Streifen Filtrierpapier abgedeckt, der mit frisch bereiteter Reagenslösung imprägniert wird. Das Reagensglas wird im Wasserbad erwärmt. Eine auftretende Blaufärbung zeigt Cyanwasserstoff an. Dieser Nachweis ist für die N—CN-Gruppe spezifisch. — *Bereitung der Reagenslösung.* a) 2,86 g Kupferacetat werden in Wasser zu 1 l gelöst. b) 675 ml einer bei Zimmertemperatur gesätt. wäßrigen Benzidinlösung werden mit 525 ml Wasser versetzt. Beide Lösungen werden bei Gebrauch zu gleichen Teilen gemischt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 44—46. Minist. Agric., Rio de Janeiro (Brasilien).
H. Zimmer

Glykole. K. Takiura und K. Koizumi[1] geben als optimale *Vorschrift zur polarographischen Bestimmung von Glykolen* an: 10 ml etwa 10^{-3} m Kaliumperjodatlösung in Sörensen-Pufferlösung von p_H 7 werden mit 1 ml der zu prüfenden Lösung vermischt und je nach Glykolgehalt zum Ablauf der Spaltreaktion 15 min bis 1,5 Std stehen gelassen. Unmittelbar nach Zugabe von 0,1 ml 1%iger Gelatinelösung wird polarographiert und die Höhe der ersten Stufe gemessen. Sie wird mit der Stufenhöhe für eine Blindprobe verglichen, die mit bekanntem KJO_4-Gehalt die Analyse auf dessen Restgehalt ermöglicht. Die Methode wird mit Analysen von geradkettigen *mehrwerigen Alkoholen*, von *Pentosen* und *Hexosen* belegt. Der Fehler liegt für 2—3 mg-Proben nur in Ausnahmefällen über 2%.

[1] J. pharmac. Soc. Japan 78, 961—964 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Osaka (Japan). K. Cruse

Acetylaceton. Über Untersuchungen zur Entwicklung einer möglichst allgemeingültigen, schnellen und genauen *Analysenmethode auf reaktionskinetischer Grundlage* berichten W. J. Blaedel und D. L. Petitjean[1]. Die Anwendbarkeit des Verfahrens wird zunächst an der wohlbekannten Reaktion der alkalischen Hydrolyse von Äthylacetat geprüft und dann auf die Bestimmung von Acetylaceton durch Reaktion mit Hydroxylammoniumchlorid übertragen. Das Prinzip der Methode besteht darin, den Verlauf der Reaktion im Anfangsstadium durch wiederholte Messung der korrespondierenden Leitfähigkeitsänderungen mittels Hochfrequenz genau und empfindlich auf einem Schreiber zu verfolgen. Die Änderungen des Schreiberausschlages sind ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. Aus Arbeitskurven, die mit bekannten Mengen der zu bestimmenden Substanz erhalten worden sind, läßt sich dann die unbekannte Menge entnehmen. Die Hochfrequenzanlage und das Reaktionsgefäß (Zeichnung im Original) sind ausführlich beschrieben (Temperaturänderungen im Reaktionssystem können auf 0,001° C genau gemessen werden). Die Auswertung der Messungen nach Vornahme von Korrekturen, z. B. durch Berücksichtigung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und der Leitfähigkeit von der Temperatur, ist in der Originalarbeit ebenfalls eingehend behandelt. Die Ergebnisse mit Äthylacetat zeigen, daß Reinsubstanzen mit hoher Genauigkeit (0,3% Fehler) und sehr schnell (innerhalb 5—10 min) bestimmt werden können. — *Acetylaceton.* Bei der klassischen

Bestimmung von Acetylaceton (allgemein von Ketonen) mit Hydroxylammoniumchlorid

$$R_2C{=}O + HONH_3Cl \rightleftharpoons R_2C{=}NOH + HCl + H_2O$$

wird die freigesetzte Salzsäure durch Pyridin abgefangen und das gebildete Pyridiniumchlorid am Schluß mit Lauge titriert. Die Reaktion verläuft jedoch nicht vollständig. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß der Endpunkt der Pyridiniumchloridtitration nicht exakt definiert ist. Das neue Verfahren umgeht diese Nachteile. Die starke p_H-Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Oximbildung ist dabei berücksichtigt. Ebenso wird eine Korrektur wegen der Abhängigkeit des Frequenz/Zeit-Wertes $\Delta f/\Delta t$ [kHz sec^{-1}] von der Temperatur vorgenommen. Zur Analyse kommen jeweils 10 ml wäßrige Lösung mit 24—48 mg besonders gereinigtem Acetylaceton und 80 ml Hydroxylammoniumchloridreagens (0,003300 m, 0,00100 m an Salzsäure). Die Ergebnisse sind sehr gut. Der mittlere Fehler beträgt wiederum etwa 0,3%. Der Einfluß von „chemischen und nichtchemischen Störungen" wird diskutiert. Chemische Störungen, also jene Stoffe, die mit Hydroxylamin merklich reagieren oder den p_H-Wert ändern, werden nicht weiter untersucht. Sie sind von der jeweils zu analysierenden Substanz abhängig. Nichtchemische Störungen sind solche, die die Reaktion selbst nicht beeinflussen, aber die physikalischen Eigenschaften des Systems, z. B. die Dielektrizitätskonstante oder die Leitfähigkeit der Reaktionslösung, ändern. Inerte Elektrolyte wie NaCl zeigen mit steigender Konzentration und Zeitdauer seit dem Mischen der Reaktionspartner einen zunehmenden Einfluß. Die Wirkung von inerten Lösungsmitteln wie Äthanol ist weniger stark ausgeprägt. Die beschriebene Methode hat offenbar einen weiten Anwendungsbereich und kann wahrscheinlich auf binäre und höhere Gemische sowie Proben mit chemisch inerten Bestandteilen ohne allzu großen Verlust an Genauigkeit ausgedehnt werden. Sie ist jedoch keineswegs auf Hochfrequenzmessungen beschränkt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1958—1965 (1958). Univ. Madison, Wis. (USA).

E. Bankmann

Über eine verbesserte Mikro-Diffusionsmethode zur Bestimmung von Milchsäure berichtet H. Ryan[1]. Die milchsäurehaltige Probe wird im äußeren Teil einer Conway-Zelle mit Cer(IV)-sulfat zu Acetaldehyd oxydiert und dieser in einer gepufferten Lösung von Semicarbazid absorbiert. Die optische Absorption des entstandenen Semicarbazons wird bei 224 mμ gemessen. Es können 20—100 μg Milchsäure zu 98,4% erfaßt werden. Die mittlere Abweichung der Resultate beträgt $\pm$ 0,72%. Die Methode läßt sich zur Bestimmung von Milchsäure in Blut und in Rattenmuskeln verwenden. Glucose stört nicht. Proteine müssen vorher mit Trichloressigsäure oder Perchlorsäure entfernt werden. — *Arbeitsweise. Herstellung der Eichkurve.* 2 ml Semicarbazidlösung (0,0067 molar an Semicarbazid-hydrochlorid, 0,06 molar an Natriumdihydrogenphosphat und 0,14 molar an Dinatriumhydrogenphosphat) werden in die zentrale Kammer einer Conway-Zelle gegeben. In die äußere Kammer gibt man 0,4 ml gesätt. Cer(IV)-sulfatlösung (in 6 n Schwefelsäure) sowie 2 ml einer Standardmilchsäurelösung (1,065 g Lithiumlactat mit Wasser und 1 ml konz. Schwefelsäure aufgefüllt auf 1000 ml). Dann verschließt man die Zelle mit Paraffinwachs und stellt sie in ein Bad von 37° C. Nach 2 Std öffnet man die Zelle, entnimmt aus der zentralen Kammer je 1 ml, verdünnt mit Wasser auf 10 ml und bestimmt die optische Dichte bei 224 mμ. — *Bestimmung von Milchsäure im Blut.* 2 ml frisches Blut werden in ein 15 ml-Zentrifugenröhrchen gegeben, 2 ml einer 15%igen Perchlorsäurelösung sowie 7 ml Wasser hinzugefügt, durchgemischt und zentrifugiert. 8 ml der überstehenden Lösung werden mit 0,2 bis 0,4 ml 40%iger Kalilauge versetzt, um die überschüssige Perchlorsäure zu

fällen. 2 ml der Lösung werden in die äußere Kammer der Conway-Zelle gebracht und wie vorhin bestimmt. In gleicher Weise wird der Blindwert der Bestimmung mit 2 ml Probenlösung ermittelt, jedoch werden statt der Cer(IV)-sulfatlösung 0,4 ml 6 n Schwefelsäure hinzugefügt. — *Bestimmung von Milchsäure in Muskeln von Ratten.* Die Muskeln von Rattenfüßen werden in flüssigem Sauerstoff eingefroren, dann pulverisiert, in einen Becher übergeführt und mit 20 ml 5%iger Trichloressigsäurelösung versetzt. Nach 5—10 min zentrifugiert man und bestimmt die Milchsäure wie vorhin. Zur Bestimmung des Leerwertes gibt man 2 ml des Trichloressigsäureextraktes sowie 0,4 ml 6 n Schwefelsäure in die Außenkammer und bestimmt nach 2 Std die Extinktion der Semicarbazidlösung.

[1] Analyst **83**, 528—531 (1958). Univ. College, Dublin (Irland). G. KAINZ

Die Beziehungen zwischen der chemischen Struktur der aliphatischen Dicarbonsäuren und ihren R_f-Werten bei der Papierchromatographie haben V. ŠANDA, Ž. PROCHÁZKA und H. LE MOAL[1] an 39 Dicarbonsäuren und 9 ihrer Methylhalbester in 2 Typen von mobilen Phasen untersucht. In Butylacetat (mit Wasser gesätt.) als Lösungsmittel gelingt die Abtrennung sämtlicher C_2—C_{10}-Dicarbonsäuren, im System Tetrachlorkohlenstoff + 2% Essigsäure wird nur die Trennung der C_4—C_{10}-Dicarbonsäuren erreicht; die Zunahme der R_f-Werte innerhalb der homologen Reihe erfolgt gesetzmäßig, außer in dem nahe der Lösungsmittelfront gelegenen Teil des Chromatogrammes. Beim Chromatographieren von Säuren, die durch größere Dissoziationskonstante als die Essigsäure gekennzeichnet sind (z. B. Oxal-, Malon- und einigen ungesätt. Dicarbonsäuren), wird das Chromatogramm nach dem Aufbringen der untersuchten Proben mit 1%iger Schwefelsäure besprüht. In bezug auf den Einfluß der Substitution zeigt sich, daß die α-substituierten Dicarbonsäuren ausnahmslos einen größeren R_f-Wert als die nichtsubstituierten Säuren mit der gleichen Kohlenstoffkette aufweisen. Die R_f-Werte der β-substituierten Säuren befinden sich immer zwischen denen der entsprechenden nichtsubstituierten und α-substituierten Säuren. Daraus läßt sich schließen, daß der Substituent in der α-Stellung die Carboxylgruppe sterisch stärker beeinflußt als der Substituent in β-Stellung. Die gleiche Gesetzmäßigkeit herrscht bei den α- und β-substituierten und den nichtsubstituierten Halbestern der α-Dialkylbernsteinsäure. Der Einfluß der cis-trans-Isomerie auf die R_f-Werte der ungesätt. Dicarbonsäuren (Fumar- und Malein-, Citracon- und Mesaconsäure) äußert sich im Butylacetat-Wassergemisch (nach Besprühen mit Schwefelsäure) derart, daß die trans-Formen größere R_f-Werte aufzeigen als die cis-Formen. Bei den Keto- und Hydroxydicarbonsäuren besitzen die letzten niedrigere R_f-Werte. — *Ausführung.* Auf Whatman-Papier Nr. 4 bringt man in 50 μg-Mengen die 1%igen Methanollösungen der untersuchten Substanzen auf, beläßt den Papierbogen zur Sättigung mit den Lösungsmitteldämpfen über Nacht im Chromatographierschrank und chromatographiert dann 1,5—2 Std lang in einer der erwähnten mobilen Phasen, bis sich die Lösungsmittelfront etwa 30 cm vom Start entfernt hat. Nach dem Trocknen des Chromatogrammes werden die Flecken in bekannter Art sichtbar gemacht.

[1] Chem. Listy **52**, 1546—1552 (1958) [Tschechisch]. Collect. czechoslov. chem. Commun **24**, 420 (1959). Chem. Inst., Akad. Wiss., Prag (ČSR) u. Faculté Sciences, Rennes (Frankreich). M. HŘIVNÁČ

Eine empfindliche Methode zur Bestimmung von Oxalacetat teilen G. KALNITSKY und D. F. TAPLEY[1] mit. Es handelt sich um eine Modifikation der von P. G. WALKER[2] zur Bestimmung von Acetacetat angegebenen Methode. Dabei wertet man das durch Kupplung mit diazotiertem p-Nitroanilin entstehende Formazan aus. Die mit einem Diazoreagensüberschuß sich bildende Verbindung mit Oxalacetat

ist in Säure instabil, während die mit Acetacetat bestehenbleibt. Ascorbinsäure, die die Reaktion stören würde, wird durch Natriumnitrit in saurem Milieu zerstört. — *Ausführung.* In 2 Glasstopfenreagensgläser gibt man je 2 ml Zentrifugenüberstand eines 20%igen Gewebshomogenates (3% Trichloressigsäureendkonzentration) als Lösung A und B. In jedes Glas gibt man 0,4 ml 0,25%ige Natriumnitritlösung, genau 30 sec später 2 ml 1 m Natriumacetat-Essigsäurepufferlösung, p_H 5,2 und unmittelbar danach 3 ml frisch bereitete, kalte Diazoreagenslösung (siehe unten). Man hält die Gläser 20 min bei 25° C und bringt sie für 3 min in ein Eisbad. Zu A gibt man 6 ml Äthylacetat und 6 ml 5 n Salzsäure und extrahiert durch 30—35maliges Schütteln den Farbstoff, wobei zwischen Säurezusatz und Extraktion nicht mehr als 7,5 sec verstreichen dürfen (Acetacetat und Oxalacetat). In B zerstört man den Oxalacetatfarbstoff durch Zugabe von 6 ml 5 n Salzsäure und stellt das Glas für genau 8 min in ein Eisbad. Den Restfarbstoff extrahiert man mit 6 ml Äthylacetat. Ein Blindansatz mit 2 ml 3%iger Trichloressigsäure statt des Gewebsextraktes wird wie oben behandelt. In einer dritten Lösung C zerstört man Oxalacetat und Acetacetat, indem man 2 ml des Gewebsextraktes 5 min auf 100° C erhitzt. Nach schnellem Abkühlen behandelt man die Lösung wie B und mißt gegen den Blindwert. Die Extinktion der Äthylacetatphase mißt man bei 450 mμ in einer 4 cm-Küvette. Die Differenz der Extinktion von A und B entspricht Oxalacetat, die von B und C Acetacetat. Die Werte entnimmt man Eichkurven. Es lassen sich 0,003—0,03 μMol Oxalacetat in Gegenwart von 0,1 μMol Acetacetat nachweisen. Eine sehr große Zahl untersuchter biologischer Substanzen stört nicht. — *Diazoreagenslösung.* Man löst p-Nitroanilin in kochendem Wasser und setzt die nötige Menge Salzsäure hinzu, so daß man eine 0,05%ige Lösung von p-Nitroanilin in 0,05 n Salzsäure erhält. Zu 20 ml dieser Lösung gibt man 3 ml einer täglich neu anzusetzenden 0,5%igen $NaNO_2$-Lösung, setzt in ein Eisbad und fügt kurz vor Gebrauch 7 ml 0,2 n Natriumacetatlösung hinzu.

[1] Biochemic. J. **70**, 28—34 (1958). Univ. Oxford (England). — [2] Biochemic. J. **58**, 699 (1954); vgl. diese Z. **148**, 304 (1955/56). E. Müller, Würzburg

Eine Verbesserung zur Bestimmung von 4-Carboxy-1,3-thiazan und von Methionin geben E. Strack, W. Kunz und R. Noack[1] an. Nach eingehenden Untersuchungen werden Fehler ausgeschaltet, die sich bei der Bestimmung von 4-Carboxy-1,3-thiazan (I) und Methionin (II) mit der Reaktion von McCarthy-Sullivan[2] nach der Methode von E. Strack, W. Friedel und K. Hambsch[3] ergeben können. Das wesentlich Neue ist die Trennung von I und II durch Butanolausschüttelung. — *Ausführung.* Nicht mehr als 8 Scheidetrichter von 50 ml Inhalt mit gekürztem und durch Gummikappen geschütztem Auslauf, die an einem Rundgestell befestigt sind, beschickt man mit je 5 ml Untersuchungslösung (z. B. trichloressigsaures Homogenatfiltrat), die 0,6—10 mg/100 ml I oder II oder I + II enthalten. Man setzt je 0,4 ml 5 n Natronlauge und 1%ige frisch bereitete Nitroprussidnatriumlösung zu, stöpselt fest zu, mischt und stellt für 8 min in ein Wasserbad von 40° C. Nach dem Abkühlen im Eiswasser für 10 min setzt man schnell 0,7 ml Säuregemisch (9 Teile konz. Salzsäure [1,19] — 1 Teil 85%ige Orthophosphorsäure) zu, verschließt und schüttelt 30 sec kräftig. Man setzt 8 ml Butanol von 20° C zu, schüttelt kräftig, zapft die wäßrige Phase in Zentrifugengläser ab, dekantiert die Butanolphase und zentrifugiert 5 min bei 4000 U/min. Die Butanolphase wird bei 400 mμ und 2,5 cm Schichtdicke gegen den Butanolextrakt des Nitroprussidleerwertes photometriert. Die Wasserphase pipettiert man nach Durchstoßen einer dünnen Deckschicht ab und mißt die Extinktion gegen einen entsprechend behandelten Nitroprussidleerwert. Außerdem kann man aber auch I

und II durch 24stündige aufsteigende Papierchromatographie auf Schl. & Sch.-Papier 2043b mit Butanol-Ameisensäure-Wasser (77:10:13) trennen. Nach Trocknen bei Raumtemperatur ermittelt man an einem Kontrollstreifen mit Ninhydrin die Flecken. Den mit Wasser angefeuchteten entsprechenden Teil des Versuchsstreifens schneidet man in Schnitzel, eluiert auf Mikrofritte mit 5 ml Wasser und mißt das Filtrat wie oben.

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **313**, 201—211 (1958). Physiol.-chem. Inst., Univ. Leipzig. — [2] McCarthy, T. E., u. M. X. Sullivan: J. biol. Chemistry **141**, 871 (1941). — [3] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **305**, 237 (1956); vgl. diese Z. **158**, 152 (1957). E. Müller, Würzburg

Die Bestimmung der Citronensäure in Form des Kupfer-Citrat-Komplexes in Anlehnung an die Methoden von C. G. Pope und M. F. Stevens[1] sowie H. Boser[2] wird von H. Leopold und Z. Valtr[3] beschrieben. Da die Komplexbildung bei der Einwirkung der Citratlösung auf eine Kupferphosphatsuspension durch Tetraborat nicht gestört wird, können andere komplexbildende Substanzen durch Tetraborat ausgeschaltet werden. Zucker (Saccharose, Fructose, Glucose, Raffinose), organische Säuren (Oxal-, Glucon-, Äpfel- und Milchsäure) und Mineralsalze (Ammoniumnitrat, Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat) stören die Bestimmung nicht, auch wenn sie in höherer Konzentration vorliegen. In Gegenwart von Weinsäure und Aminosäuren ist die Methode nicht anwendbar. Die Bestimmungsgrenze liegt zwischen 3—90 mg Citronensäure. — *Ausführung*[4]. Man mischt 10 ml Kupfersulfatlösung (50 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$/l) und 20 ml Phosphatlösung (33,1 g $Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O$/l) in einem trockenen Becherglas, setzt nach 15 min 5 ml Natronlauge (42,8 g NaOH/l) zu und so viel Wasser, daß nach Zugabe der Probelösung das Volumen 60 ml beträgt. Dazu gibt man die neutrale Probelösung, die 80—700 mg Citronensäure/100 ml enthalten soll. Man schüttelt um und filtriert nach 15 min durch ein trockenes Faltenfilter. Zu 30 ml des Filtrates gibt man 0,5 g Kaliumjodid, 5 ml Salzsäure (1:1) sowie 5 ml 120%ige Kaliumrhodanidlösung und titriert mit 0,01 n Thiosulfatlösung (1%ige Stärkelösung als Indicator) bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Die Menge der Citronensäure wird aus einer Eichkurve ermittelt. Ist die Anwesenheit von Borat erforderlich, löst man in der Citronensäurelösung 2,4 g Dinatriumtetraborat und benutzt zum Auffüllen auf 60 ml eine Boratlösung (2,1 g $Na_2B_4O_7 \cdot 12\,H_2O$/100 ml) statt Wasser.

[1] Biochemic. J. **33**, 1070 (1939); vgl. diese Z. **134**, 230 (1951/52). — [2] Naturwissenschaften **42**, 440 (1955). — [3] Nahrung **2**, 532—546 (1958). Chem. Werke Julius Fučik, Kaznějov b. Pilsen (ČSR). — [4] Vgl. Leopold, H., u. Z. Valtr: Nahrung **2**, 464 (1958); vgl. diese Z. **171**, 232 (1959). Ursula Baumann

Zucker und Uronsäuren können nach I. H. Bath[1] auf einfache Weise UV-spektralphotometrisch bestimmt werden. Grundlage des Verfahrens ist die Reaktion der Zucker oder Uronsäuren mit konz. Schwefelsäure in der Wärme und Messung der UV-Absorption des Reaktionsproduktes. Die Bestimmung gilt allerdings nur für einen reinen Zucker; Gemische müssen vorher getrennt werden (z. B. papierchromatographisch). Die üblichen chromatographischen Laufmittel, mit Ausnahme von n-Butanol stören nicht. — *Arbeitsvorschrift.* Zu 6 ml eisgekühlter 98%iger Schwefelsäure gibt man unter weiterer Kühlung 1 ml der reinen Zuckerlösung, die bis 100 μg Substanz enthalten soll, rührt mit einem Glasstab und bringt die Lösung für genau 5 min in ein kochendes Wasserbad. Nur bei Glucuronlacton muß man 30 min erwärmen. Man kühlt dann sofort in kaltem Wasser auf Zimmertemperatur ab und mißt die Extinktion gegen eine Blindprobe, die unter gleichen

Bedingungen mit 1 ml reinem Wasser angesetzt worden ist. Für Arabinose und Ribose wird bei 287 mμ, für Glucuronlacton bei 295 mμ, für Galakturonsäure bei 31 m0μ, für Xylose bei 316 mμ und für Fructose, Galaktose, Glucose, Mannose und Saccharose bei 322 mμ gemessen. Das Beersche Gesetz ist bei den untersuchten Zuckern mit Ausnahme der Xylose von 20—100 μg/ml erfüllt.

[1] Analyst **83**, 451—455 (1958). National Inst. for Research in Dairying, Shinfield, Reading, Berks. (England). H. Specker

Bestimmung der Gluconsäure in Form des Kupfer-Gluconat-Komplexes beschreiben H. Leopold und Z. Valtr[1] in Anlehnung an eine Methode von Pope und Stevens[2]. Die als Gluconat vorliegende Säure wird mit einer Kupferphosphatsuspension zusammengebracht und das komplex in Lösung gehende Kupfer jodometrisch bestimmt. — *Ausführung*[3]. 10 ml Kupfersulfatlösung (50 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$/l) und 20 ml Phosphatlösung (33,1 g $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ nach Sörensen/l) werden in einem trockenen Becherglas vermischt, 15 min stehengelassen und 5 ml Natronlauge (42,8 g NaOH/l), sowie soviel Wasser zugesetzt, daß ein Volumen von 60 ml erreicht wird. Dazu gibt man die gegen Phenolphthalein neutralisierte Gluconsäurelösung, die zwischen 180—600 mg Säure/100 ml enthalten soll. Man rührt um, läßt 15 min stehen und filtriert unter Zugabe von 0,3 g Supercel durch ein trockenes Faltenfilter. 30 ml des Filtrates werden mit 5,0 g Kaliumjodid, 5 ml Salzsäure (1:1) und 5—7 ml 20%iger Kaliumrhodanidlösung versetzt und das freiwerdende Jod mit 0,01 n Thiosulfatlösung unter Zugabe von 1%iger Stärkelösung bis zur Entfärbung titriert. Bei geringeren Mengen Gluconat (32—240 mg Gluconsäure/100 ml) setzt man statt 5 ml Natronlauge nur 2,5 ml zu und arbeitet dann weiter wie oben beschrieben. Die Methode wird von Borat, Calcium-, Phosphat-, Ammonium-, Carbonat-, Oxalat und Chlorionen gestört, ebenso natürlich von Substanzen, die in saurer Lösung Jod aus Kaliumjodid freimachen.

[1] Nahrung **2**, 464—475 (1958). Chem. Werke Julius Fučik, Kaznějov b. Pilsen (ČSR). — [2] Pope, C. G., u. M. F. Stevens: Biochemic. J. **33**, 1070 (1939); vgl. diese Z. **135**, 382 (1952). — [3] Vgl. Leopold, H., u. Z. Valtr: Nahrung **2**, 532 (1958); vgl. diese Z. **171**, 231 (1959). Ursula Baumann

Eine Trennung von Glucose-1-phosphat und Glucose-6-phosphat führt F. E. G. Harrap[1] mit Hilfe der Papierchromatographie durch. Als Lösungsmittel dient eine Mischung aus Methylcellosolve, Methyläthylketon und 3 n Ammoniak (7:2:3), die mit Borsäure gesättigt ist. Im Gegensatz zu den sonst für Phosphorsäureester üblichen Lösungsmitteln erfolgt damit eine gute Trennung der beiden Glucosephosphate.

[1] Nature (London) **182**, 876 (1958). Levington Res. Station, Ipswich, Suffolk (England). Hildegard Pluskal

Über die papierchromatographische Trennung und Identifizierung von carcinogenen mehrkernigen Aromaten und verwandten Verbindungen berichtet L. C. Mitchell[1]. Durch Chromatographieren auf Whatman-Papier Nr. 1 mit einem nichtwäßrigen und einem wäßrigen System können *9-Anthraldehyd, 1,9-Benzanthron, 3,4-Benzopyren, Chrysen, 1,2,5,6-Dibenzanthracen, 3-Methylcholanthren, Phenanthrenchinon* und *Pyren* zur Identifizierung ausreichend getrennt werden. Die Auswertung der Flecken erfolgt durch Betrachten im UV-Licht (3660 und 2537 Å) sowie durch Besprühen mit einer Lösung von 0,25% Tetrachlorphthalsäureanhydrid in Aceton. Die Erfassungsgrenze liegt bei 1 μg. — *Nichtwäßriges System.* Die Papierstreifen (21 × 21 cm) werden durch Eintauchen in eine Lösung von 35 Vol-% Dimethylformamid in Äther imprägniert und mit 2,2,4-Trimethylpentan

entwickelt. — *Wäßriges System.* Imprägnieren des Papieres erfolgt mit einer Lösung von 5, 1 oder 0,5 Vol-% raffiniertem Sojaöl in Äther, Entwickeln mit 65%igem wäßrigem Iso- oder n-Propanol. Genaue Arbeitsbedingungen sind dem Original zu entnehmen.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **42**, 161—168 (1959). Food and Drug Admin., Washington D. C. (USA). H. Garschagen

Zur Semimikro- und Mikrobestimmung von O- und N-Benzalgruppen und zu ihrer Identifizierung haben M. Jureček und K. Obruba[1] ein neues Verfahren ausgearbeitet, das auf der Abspaltung der Benzalgruppe durch Hydrolyse mit Säure als Benzaldehyd beruht, der mit Wasserdampf im inerten Gasstrom in einen Überschuß von Nitrophenylhydrazin destilliert wird. Das unverbrauchte Reagens wird titanometrisch nach W. Schöniger, H. Lieb und K. Gassner[2] ermittelt. Das ausgefallene Nitrophenylhydrazon dient nach dem Umkristallisieren zur Identifizierung durch FP-Bestimmung. — *Durchführung der Analyse.* Zur Semimikrobestimmung wägt man 10—15 mg Substanz bei Verwendung von 2,4 Dinitrophenylhydrazin (DN) oder 20—25 mg bei Benutzung von 4-Nitrophenylhydrazin (N) ein. Zur Mikrobestimmung mit DN beträgt die Einwaage 4—6 mg. Das Einwägen erfolgt mit einem Becherchen mit langem Griff in den trockenen Reaktionskolben der Destillationsapparatur, die dem Gerät von R. Kuhn und A. Roth[3] zur Bestimmung von Acetyl- und Benzoylgruppen nachgebildet ist. Man stellt die Apparatur so ein, daß der Kühler zum Rückfluß dient, senkt den Kolben in ein Diäthylenglykolbad und verdrängt die Luft aus der Apparatur mit einem mäßigen CO_2-Strom. Nach 5 min gibt man in den Kolben aus dem Tropftrichter 5 ml 60%ige Schwefelsäure, sperrt die CO_2-Zuleitung, erhitzt das Bad auf 135° bis 140° C und läßt das Reaktionsgemisch 30—40 min sieden. In das Absorptionsgefäß kommen 10 ml 0,01 m DN-Lösung (0,50 g Base in 250 ml 2 n Salzsäure) oder 10 ml 0,02 m N-Lösung (0,77 g Base in 250 ml 2 n Salzsäure). Nach Beendigung der Hydrolyse kühlt man gerade bis zum Aufhören des Siedens ab und spült den Kühler mit 2 ml ausgekochtem Wasser in den Kolben. Sofort danach dreht man den Kühler um 180° und verbindet ihn mit der Vorlage. Gleichzeitig läßt man wieder CO_2 mit 1—2 Blasen/sec durchströmen, steigert die Badtemperatur wieder bis zum Sieden und destilliert 2 ml Wasser ab. Hierauf fügt man aus dem Tropftrichter in 4 Portionen zu je 2 ml frisch ausgekochtes Wasser zu und destilliert nach jeder Zugabe 2 ml ab. Bei Verwendung von N muß die Vorlage mit Eis gekühlt werden, im anderen Fall genügt die Raumtemperatur. Nach Beendung der Destillation läßt man 1 Std (bei Verwendung von DN) bzw. 6—8 Std (bei Verwendung von N) stehen, filtriert dann den Niederschlag in ein Filtrierröhrchen und wäscht 5—6mal mit 20—30 ml 6 n Salzsäure unter scharfem Absaugen; bei der Mikrobestimmung genügen 15 ml Säure. Zum Filtrat setzt man 2 ml eines Gemisches von 150 ml konz. Salzsäure und 10 ml 40%iger Flußsäure zu, leitet einen mäßigen CO_2-Strom 5 min lang durch, fügt 4 ml 0,4 n $TiCl_3$-Lösung hinzu und kocht unter stetigem Durchleiten von CO_2 30 min lang. Nach völligem Auskühlen gibt man Thiocyanatlösung zu und titriert im CO_2-Strom unter Rühren mit 0,1 n Eisen(III)-lösung [48,2 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ in 1000 ml ausgekochtem Wasser] bis zur 2 min lang beständigen Rosafärbung. In gleicher Weise ermittelt man den Verbrauch von 10 ml der betreffenden DN- bzw. N-Lösung. 1 ml 0,1 n Eisen(III)-lösung entspricht 0,751 mg C_6H_5CH- bei DN-Benutzung bzw. 1,502 mg bei N-Verwendung. Den Faktor der Eisen(III)-lösung ermittelt man durch eine Lösung von 12—16 mg p-Nitranilin in 200 ml 2 n Salzsäure, die man wie die obigen Filtrate behandelt. — Die nach diesem Verfahren gewonnenen Werte stimmen mit den theoretischen sehr gut überein. Tribenzalmannit zeigt stärker

abweichende Ergebnisse, weil sich während der Hydrolyse Carbonylverbindungen bilden.

[1] Chem. Listy **52**, 2066—2072 (1958) [Tschechisch]. Chem.-technol. Hochsch. Pardubice (ČSR). — [2] Mikrochem. **38**, 165 (1951); Mikrochim. Acta **1953**, 434; vgl. diese Z. **136**, 221 (1952); **144**, 47 (1955); — [3] Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933); vgl. diese Z. **102**, 362 (1935). H. Freytag

Phenole. *Vergleichende Tüpfelnachweise auf Phenole* werden von G. E. Inglett und J. P. Lodge[1] mit *4-Aminoantipyrin, diazotierter Sulfanilsäure, Formaldehyd-Schwefelsäure* und *Millons-Reagens* an 34 verschiedenen Phenolen durchgeführt und die jeweiligen Nachweisgrenzen bestimmt. Die Anwendung der Bestimmung auf die durch Benzolextraktion gewonnenen, schwach sauren Teilfraktionen von *Luft aus 11 amerikanischen Städten* wird beschrieben. — *Arbeitsweise. 4-Aminoantipyrin.* Man versetzt 1 Tr. der unbekannten Lösung auf der Tüpfelplatte mit je 1 Tr. NH_4Cl-Pufferlösung von p_H 10, 3%iger alkoholischer Reagenslösung und 2%iger, frisch bereiteter wäßriger $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung. Der gefärbte Tüpfelfleck wird mit einem gelben, nur mit den Reagentien allein hergestellten verglichen. — *Diazotierte Sulfanilsäure.* Man versetzt 1 Tr. Substanzlösung mit je 1 Tr. Reagenslösung und 0,25%iger Na_2CO_3-Lösung. Zur Herstellung der Reagenslösung schüttelt man 5 ml 5%ige $NaNO_2$-Lösung, 5 ml Sulfanilsäure in 9 n Salzsäure mit 15 ml Butylalkohol und trennt danach die Butanolschicht als Reagenslösung ab. — *Formaldehyd-Schwefelsäure.* Man vermischt 0,20 ml 37%ige Formaldehydlösung mit 10 ml konz. Schwefelsäure. 1 Tr. dieser Lösung entwickelt mit 1 Tr. Substanzlösung sofort eine Färbung. — *Millons-Reagens.* Je 1 Tr. Substanz- und Reagenslösung reagieren sofort unter Farbentwicklung. Zur Herstellung der Reagenslösung löst man 10 g Hg in 14,1 ml konz. Salpetersäure (D 1,42) und verdünnt auf 20 ml.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 248—249 (1959). Robert A. Taft Sanitary Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA). Hildegard Pluskal

R. W. Keith, D. Le Tourneau und D. Mahlum[1] beschreiben *eine papierchromatographische Bestimmungsmethode der Phenole.* Nach der Trennung werden die einzelnen Substanzen aus dem Papier eluiert und photometrisch bestimmt. Für 13 Phenole (*Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Gallensäure* u. a.) werden die R_f-Werte für 3 Lösungsmittelgemische mitgeteilt. — *Arbeitsweise.* Als Papier dienen die Sorten Whatman Nr. 1, 4 und 54. Die einzelnen Phenole werden in 50%igem Äthanol gelöst und 10—100 μg mit einer Pipette in etwa 6 cm Breite aufgetragen. Es wird absteigend chromatographiert, wozu 3 Lösungsmittelgemische zur Wahl stehen: a) organische Phase einer Mischung Benzol-Essigsäure-Wasser (2:2:1), b) 20%ige Essigsäure, c) organische Phase einer Mischung Äthylacetat-Essigsäure-Wasser (2:1:2). Zur Identifizierung wird am Rand ein Testgemisch aufgegeben. Die Flecken werden durch Besprühen mit Folin-Ciocalteu-Reagens (1:1 mit Wasser verdünnt) und 20%iger Sodalösung (Gew.-Vol.) sichtbar gemacht. Nach dem Herausschneiden der durch Vergleichen identifizierten Analysenflecken werden die Substanzen mit heißem Wasser eluiert (2 mal mit je 10 ml) und in einem 25 ml-Kolben mit 0,5 ml Folin-Ciocalteu-Reagens (1:1 mit Wasser verdünnt) sowie 2 ml 20%iger Sodalösung versetzt. Nach dem Auffüllen wartet man 2 Std zur Farbentwicklung und mißt dann bei 660 mμ die Extinktion (Coleman Universal Spektrophotometer mit Filter PC-5). Über entsprechende Eichkurven gelingt die quantitative Bestimmung. Das beschriebene photometrische Verfahren ist schnell und empfindlich aber nicht spezifisch, so daß durch Blindproben vor allem das verwendete Papier geprüft werden muß.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 534—536 (1958). Univ. Moscow, Id. (USA). D. Jentzsch

Eine neue Arbeitsweise für die Halbmikrobestimmung von organischen Basen beschreiben B. Buděšínský und J. Körbl[1]. Sie beruht auf der Fällungsreaktion der sauren Lösungen von tertiären Aminen, quartären Ammoniumbasen oder von analogen Sulfoniumverbindungen mit der Mischlösung von KJ + Bi-Komplexonat[2] und auf der Rücktitration der freigesetzten ÄDTE bei p_H 2—3 mit Th^{4+}-Maßlösung[3] gegen Methylthymolblau[4] als Indicator. — *Ausführung.* a) Herstellung des Fällungsreagenses: 10,6 g ÄDTA, 19 g KJ und 19 g $Bi(NO_3)_3$ oder 12 g $BiCl_3$ werden nacheinander in 700 ml Wasser aufgelöst. Zu der entstandenen orangegefärbten Lösung werden nach 5 min Schütteln eine Lösung von 2 g NaOH in 20 ml Wasser und 4 g krist. Natriumsulfit zugegeben, womit der p_H-Wert auf 4—5 gebracht ist. Darauf wird die Lösung mit Wasser auf 1 l verdünnt und nach 10 min Schütteln abfiltriert. Das farblose, klare Filtrat ist verschlossen mehrere Wochen beständig. — b) Semimikrobestimmung. Man löst 5—50 mg, meist 10 mg des zu untersuchenden Stoffes in einem 10 ml-Zentrifugierglas in 5 ml 1,5 n Salzsäure, gibt 5 ml Fällungsreagens zu, mischt gut durch, läßt 5 min stehen und zentrifugiert dann 5 min lang mit 2000 U/min. 7 ml der klaren Flüssigkeit werden mit 4 ml 20%iger Natriumacetatlösung versetzt und mit 20 ml Wasser verdünnt. Man titriert dann mit 0,01 n $Th(NO_3)_4$-Lösung auf den Farbübergang des Methylthymolblau von Gelb nach Blau. Bei genauem Einhalten der Herstellungsvorschrift des Reagenses kann auf die Blindprobe verzichtet werden. Das Verfahren ist mit Erfolg für die Bestimmung von *Coffein, 8-Methylcoffein, Thiamin, Succinalcholinjodid, Flaxedil, Thiospasmin, Papaverin, Strychnin, Brucin, Morphin, Veratridin, Mercaptothiamin* usw. angewendet worden. Für viele andere Stoffe (Chinin, Chinidin, Amidopyrin, Atropin, Chlorpromazin, Isonicotinsäure usw.) ist das Verfahren ungeeignet. Von Anionen stören u. a. Phosphat-, Tartrat-, Fluorid-, Oxalationen.

[1] Chem. Listy **52**, 1513—1519 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Pharmaz. u. Biochem., Prag (ČSR). — [2] Buděšínský, B.: Československ. Farmac. **5**, 579 (1956); vgl. diese Z. **157**, 235 (1957). — [3] Hara, R., u. Ph. W. West: Anal. chim. Acta **13**, 189 (1955); vgl. diese Z. **150**, 237 (1956). — [4] Körbl, J., u. R. Přibil: Chem. Listy **51**, 1061 (1957); Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 873 (1958); vgl. diese Z. **160**, 374 (1958). M. Hřivnáč

Zur Bestimmung von Anilin, Cyclohexylamin und Dicyclohexylamin nebeneinander empfehlen E. A. Gribova und E. S. Levin[1] die potentiometrische Titration in wasserfreiem Aceton mit einer Perchlorsäurelösung in Dioxan. Es sind zwei Titrationen notwendig. Die erste dient der Bestimmung des Anilins und der Summe von Cyclo- und Dicyclohexylamin, die zweite nach vorheriger Behandlung mit Salicylaldehyd der Bestimmung von Dicyclohexylamin. — *Arbeitsweise.* 0,1 n Perchlorsäure in Dioxan wird durch Lösen einer 70%igen Perchlorsäure in reinem Dioxan hergestellt. Der Titer wird gegen Diphenylguanidin in Aceton eingestellt. Als Indicatorelektrode verwendet man eine Glaselektrode, als Vergleichselektrode eine Kalomelelektrode mit gesätt. methylalkoholischer Kaliumchloridlösung. Bei der Titration treten zwei Potentialsprünge auf; der erste entspricht Cyclo- und Dicyclohexylamin, der zweite dem Anilin. Bei der Titration nach Behandlung mit Salicylaldehyd entstehen ebenfalls zwei Potentialsprünge; der erste entspricht dem Dicyclohexylamin, der zweite den beiden entstandenen Iminen. Zur Durchführung der zweiten Titration gibt man 5 ml der Aminlösung in Aceton in das Titriergefäß. Die Lösung soll 0,1—0,2 n an Dicyclohexylamin sein. Man versetzt mit 3 ml Salicylaldehyd, stellt für 10 min in 40—50° C warmes Wasser, verdünnt mit 50 ml Aceton und titriert wie üblich. Der Einfluß des Wassergehalts der Lösungsmittel ist sehr groß, deshalb muß das Aceton sorgfältig getrocknet werden; der Wassergehalt

der Perchlorsäure kann jedoch vernachlässigt werden. Die Methode dient zur Kontrolle der Kontaktthydrierung von Anilin.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 38—41 (1959) [Russisch]. Vorošilov-Inst. f. organ. Halbprodukte u. Farbstoffe. H. Nieswand

Über die papierchromatographische Analyse und Identifizierung von Naphthylamin- und Naphthylsulfonsäuren berichtet T. M. Selezneva[1]. Die Verf. zeigt, daß die Analyse von *2-Naphthylamin-2-hydroxy-7-sulfonsäure (I-Säure)* und *2-Naphthylamin-8-hydroxy-6-sulfonsäure (γ-Säure)* am schnellsten und bequemsten mit der „Radiochromatographie" durchgeführt werden kann. Wenn die Sulfonsäuren nicht mit Diazoverbindungen zu Farbstoffen zusammentreten und auf diese Weise eine Trennung ermöglichen, wird zur Herstellung von Chromatogrammen das Fluorescieren der Sulfonsäuren im UV-Licht ausgenützt. Die Empfindlichkeit der Analyse bei der Bildung von Azofarbstoffen beträgt 0,3—0,5%, bei der Fluorescenzmethode 0,005%. Als Lösungsmittel dienen wäßrige Lösungen mit 10% Pyridin oder mit 2—3% NH_3, schließlich Gemische von n-Propanol mit wäßriger Hydrogencarbonatlösung (2:1). Das Gewicht der auf das Filterpapier (Rotband) aufgetragenen Tropfen beträgt 3—5 mg. Als Anwendungsbeispiele werden beschrieben die Kontrolle der *Sulfurierung von 2-Naphthylamin-1-sulfonsäure*, die Bestimmung des *Hydrolysegrades von 2-Naphthylamin-1,5,7-trisulfonsäure*, die Identifizierung der jodierbaren Beimengungen in *2-Naphthol-6,8-disulfonsäure (G-Säure)* und die Prüfung auf Vollständigkeit des Aminierens von *G-Salzen*.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1353—1356 (1958) [Russisch]. Chemisches Werk „M. V. Frunze", Dorogomilov (UdSSR). O. Gautsch

Zur Bestimmung von Epoxyd-(Oxiran-)sauerstoff in Salzen von Epoxydsäuren sowie in Anwesenheit von Aminen hat A. J. Durbetaki[1] die Methoden von J. L. Jungnickel, E. D. Peters, A. Polgar und F. T. Weiss[2] sowie von L. Shechter, J. Wynstra und R. P. Kurkjy[3] weiter verbessert. Die Probe wird mit 0,1 n Bromwasserstoff in Eisessig behandelt, wobei das Epoxyd unter Verbrauch von Bromwasserstoff in ein Bromhydrin übergeht. Der Überschuß an Bromwasserstoff wird argentometrisch zurückgemessen. Man kann aber auch mit Bromwasserstoff-Eisessig (Kristallviolett als Indicator) unmittelbar das Epoxyd titrieren. Nach Zugabe von Mercuriacetat kann man mit Perchlorsäure-Eisessig das Epoxydkation bzw. freies Amin erfassen. — *Methode 1.* 0,3—0,5 g Probe werden in 10 ml Eisessig gelöst und unter Rühren mit 25 ml einer 0,1 n Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt. Die Einwaage soll so gewählt werden, daß nicht mehr als 24,5 ml Bromwasserstoff-Eisessig verbraucht werden. Dann gibt man 20 ml 0,1 n Natriumacetatlösung (5,3 g wasserfreies Natriumcarbonat in 1 l Eisessig gelöst), 6 Tr. 0,05%ige Eosin Y-Indicatorlösung, 0,1 g Gelatine sowie 25—30 ml Wasser hinzu und titriert mit 0,1 n Silbernitratlösung. In gleicher Weise werden 25 ml 0,1 n Bromwasserstoff/Eisessigsäurelösung in Anwesenheit von 35 ml 0,1 n Natriumacetatlösung als Blindprobe titriert. — *Methode 2.* 0,3—0,6 g Probe werden in einem 150 ml-Erlenmeyer-Kolben in 10 ml Eisessig (für Metallsalze von Epoxydsäuren) oder 10 ml Chlorbenzol (für Aminsalze von Epoxydsäuren) gelöst, mit 5 Tr. Kristallviolettlösung versetzt und mit 0,1 n Bromwasserstoff-Eisessig auf Blaugrün titriert. Dann gibt man 10 ml Quecksilber(II)-acetatlösung (6 g Mercuriacetat in 100 ml Eisessig) hinzu und titriert mit 0,1 n Perchlorsäure in Eisessig auf Blaugrün.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2024—2025 (1958). Becco Chem. Div., Food Machinery Chem. Corp., Buffalo, N.Y. (USA). — [2] Organic Analysis, Vol. 1, S. 127—154, Interscience, New York 1953. — [3] Ind. Engng. Chem. **48**, 94 (1956). G. Kainz

Über Nachweis und Identifizierung von Pollen-Flavonoiden durch deren Fluorescenz auf imprägnierten Papieren und ihre papierchromatographische (p-chr) Auftrennung berichten G. E. Inglett, R. R. Miller und J. P. Lodge[1]. — *Arbeitsweise.* Man taucht Streifen von Whatman-Papier Nr. 4 I. in 0,1%ige Zirkoniumchloridlösung, II. in 0,1%ige Aluminiumchloridhexahydratlösung und III. in auf p_H 11 eingestellte 0,1%ige Berylliumsulfatlösung und trocknet sie an der Luft. Dann beschickt man die Streifen mittels einer Mikropipette mit je 1 Tr. der Lösungen von je 1 mg der zu testenden Substanzen in 10 ml 95%igem Äthanol, läßt trocknen und betrachtet im Lichte einer langwelligen Blak-Ray-UV-Lampe, Modell B50. Man beobachtet dabei folgende Fluorescenzfarben (Reihenfolge II, III, I; Zahlen: Mikrogramm Nachweisgrenze; Farben: A grün, B blau, C blaugrün, D gelb, E gelbgrün, F rotbraun, G orange, + nicht fluorescierend): *Apiin* 1,0 D, 0,01 C, 0,1 G +; *Chrysosplenin* 1,0 F+, 1,0 F+, 1,0 F+; *Dactylin* 1,0 D, 0,1 F+, 0,1 F+; *Hesperidin* 1,0 B, 1,0 B, 1,0 F+; *Naringin* 0,1 C, 0,1 C, 0,1 B+; *Pectolinarin* 1,0 F+, 1,0 F+, 1,0 F+; *Quercitrin* 0,05 G, 0,5 F+, 0,5 F+; *Robinin* 0,1 E, 0,1 E, 0,1 E; *Rutin* 1,0 D, 1,0 D, 1,0 F+; *Isorhamnetin* 0,0001 B, 0,01 D, 0,1 E; *Luteolin* 0,01 D, 0,1 F, 0,1 F; *Quercetin* 0,1 C, 0,1 G, 0,01 D. (Weitere Stoffe vgl. Tabelle im Original.) Die p-chr Auftrennung von Pollenextrakten führt man mit folgenden Fließmitteln durch: n-Butanol-Essigsäure-Wasser (8:2:5) oder m-Kresol-Essigsäure-Wasser (48:2:50) (weitere Systeme im Original). Zur Lokalisierung der einzelnen Komponenten besprüht man die P-chr mit den eingangs angeführten Salzlösungen und beobachtet die Fluorescenz der Flecken im langwelligen UV-Licht.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 95—100. Sanitary Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA). K. Söllner

Ein Test für polycyclische p-Chinone wird von E. Sawicki, T. W. Stanley und T. R. Hauser[1] angegeben. Hierzu wird die in Dimethylformamid gelöste Probe schwach alkalisch gemacht und mit Kaliumborhydrid partiell reduziert. Beim Erhitzen ist sodann eine Farbänderung festzustellen, die in der Kälte wieder verschwindet. Die Empfindlichkeit dieses Testes liegt zwischen 2 μg (Benzanthron, 1-Hydrazino-anthrachinon) und 200 μg (Benzofluorenon). Der Test ist für nichtsubstituierte polycyclische p-Chinone brauchbar, die z. B. als Verunreinigung in der Luft enthalten sind. Positiv reagieren auch Fluorenon und 2,3-Benzofluorenon. — *Arbeitsweise.* Die Probe, die 10—200 μg p-Chinon enthalten soll, wird in 0,5 ml Dimethylformamid gelöst und nach Zugabe von 5—10 mg Kaliumborhydrid zum Kochen erhitzt. Man kühlt unter Schütteln mit Eiswasser ab. Man erhitzt wieder, kühlt ab und notiert jedesmal die Farbänderung. Der Test wird als positiv angesehen, wenn man beim Kochen eine rote, violette, blaue oder grüne Lösung, beim Abkühlen eine gelbe, orange oder rosa Lösung erhält.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 2005—2006 (1958). R. A. Taft Sanitary Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA). G. Kainz

1-Nitro-anthrachinon-7-sulfonsaures Natrium. G. Horn[1] untersuchte die polarographische Bestimmung von 1-nitroanthrachinon-7-sulfonsaurem Natrium mit einem früher beschriebenen elektronischen Polarographen[2] (registrierend, mit Strom-Sägezahngenerator). Die in 0,1 m Phosphatpufferlösung diffusionsbegrenzte und der Konzentration proportionale Gesamtstufenhöhe aller 3 Stufen entspricht einer 8-Elektronenreaktion (coulometrisch: 7,6). Die Stufenhöhe wächst mit 1,6% je Grad. In saurer Lösung enthält das Polarogramm nur 2 Stufen. Nur die Gesamtstufenhöhe ist unabhängig vom p_H-Wert. Die Veränderung der Einzelstufenhöhen bei Reduktion mit Palladium-Wasserstoff wird beschrieben, ebenso bei mikrobiologischer Reduktion. Die Messungen sind durch Aufnahme von Oscillogrammen

nach Heyrovský (mit dem Polaroskop P-524) ergänzt. Im Phosphatpuffer (p_H 7) liegen die Halbstufenpotentiale bei −0,310, −0,480 und −0,565 V gegen die n-Kalomelelektrode. Der Ablauf der Reduktionsreaktionen ist erörtert.

[1] Chem. Techn. **10**, 709—712 (1958). Inst. Mikrobiol. exp. Therapie, Jena. — [2] Horn, G., u. A. Siekert: Chem. Techn. **7**, 717 (1955). K. Cruse

Eine fluorimetrische Nachweisreaktion für meso-Inosit (m-I) auf Papierchromatogrammen (P-chr) und für dessen Bestimmung in wäßrigen Lösungen haben P. Meredith und H. G. Sammons[1] gefunden. Besprüht man m-I enthaltende P-chr mit 2%iger wäßriger Lösung von Uranylacetat (UA)-Lösung und betrachtet das Papier sofort im UV-Licht, so zeigt der m-I-Flecken grüne Fluorescenz auf farblosem Grunde. Nur Glycerin in Milligrammengen gibt die gleiche Erscheinung. Versetzt man UA-Lösungen von p_H 4,4 mit m-I-Lösung, so erfolgt eine geringe Erhöhung der Eigenfluorescenz des UA. Setzt man dann allmählich Natronlauge zu den Lösungen, so wird dieser Effekt umgekehrt und es erfolgt Auslöschung der Fluorescenz. Diese Reaktion läßt sich mit 20—200 μg m-I enthaltenden Eluaten aus P-chr durchführen und durch Vergleich mit auf analoge Weise erstellten Standardkurven zu einer quantitativen Bestimmung von m-I ausgestalten. Weiterhin ist bemerkenswert, daß bei Zusatz von m-I zu UA-Lösungen von p_H 6,0 neben der Löschung der Fluorescenz eine beträchtliche Zunahme des p_H-Wertes der Ansätze zu beobachten ist, und zwar beträgt diese Steigerung 0,27 p_H-Einheiten je 0,1 mg m-I. Der bei der Reaktion zwischen m-I und UA bei p_H 4,4 entstehende, gelbe Komplex zeigt im monochromatischen Licht Absorptionsspitzen bei 356,315 und 240 mμ (ohne experimentelle Angaben).

[1] Analyst **83**, 686 (1958). Univ. Birmingham (England). K. Söllner

Chromatographische Analyse von Mischungen der Benzolpolycarbonsäuren. J.-E. Germain, J. Montreuil und P. Koukos[1] beschreiben die papierchromatographische Analyse von synthetischen Mischungen aus 12 Benzolpolycarbonsäuren mit verschiedenen Laufmittelsystemen. Nach der Trennung werden die Flecken im UV-Licht lokalisiert und nach der Extraktion die Gehaltsbestimmungen ebenfalls im UV ausgeführt. Mit dem System 1, Isopropanol-Ameisensäure-Phenol [950 g in 100 ml Wasser gelöst] (5:10:85), läßt sich das Säuregemisch in die einzelnen Isomerengruppen auftrennen. Das System 2, Äthanol-Ammoniak [D 0,925] (70:30), trennt die Mono- und Dicarbonsäuren (ohne Terephthal- und Isophthalsäure). Mit dem System 3, Äthanol-Ammoniak (50:50), gelingt es, die 3- und mehrbasischen Säuren zu trennen (ohne das Paar Mellophan-Pyromellithsäure). Das System 4, Butanol-Essigsäure-Wasser (4:1:5), trennt ebenfalls die mehrbasischen Säuren mit Ausnahme der Paare Hemimellith-Trimellithsäure und Prehnit-Pyromellithsäure. Die gemessenen R_f- und R_g-Werte sowie die UV-Spektren in 0,01 n Natronlauge werden mitgeteilt. Die Synthesen für die einzelnen Säuren werden beschrieben. Es wird auf Whatman-Papier Nr. 1 und 3 bei Zimmertemperatur absteigend chromatographiert. Flecken mit einem Gehalt von 2,5—5 μg konnten im UV noch identifiziert werden.

[1] Bull. Soc. chim. France **1959**, 115—120. Fac. Sci., Fac. Med. et Pharmac., Lille (Frankreich). D. Jentzsch

Die Trennung des Pyridoxins von Ascorbinsäure gelingt nach A. Jindra[1] in einfacher Weise mit Hilfe von Ionenaustauschern. — *Ausführung.* Man läßt die zu untersuchende Lösung (2—3 mg Pyridoxinchlorid und 20 mg Ascorbinsäure enthaltend) durch eine Säule von 3 ml schwach basischem Anionenaustauscher Amberlite IR-4 b in der Hydroxylform mit der Geschwindigkeit von 20—30 Tr./min fließen und wäscht mit 50 ml Wasser nach. Ascorbinsäure wird quantitativ

gebunden. Das Effluat fließt durch ein darunter stehendes chromatographisches Röhrchen mit dem stark basischem Anionenaustauscher Amberlite IRA-401. Das in dieser Säule gebundene Pyridoxin wird mit 25 ml 0,1 n Salzsäure eluiert; in einem aliquotem Teil wird das Pyridoxin nach O. Hrdý und L. Urbanová[2] photometrisch bestimmt.

[1] Českoslov. Farmacie 8, 15—16 (1959) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Univ. Prag. — [2] Českoslov. Farmacie 6, 510 (1957); vgl. diese Z. **163**, 234 (1958). Z. Stejskal

Die Bestimmung von Pyridin-2-aldoximmethjodid (PAM) und seines entsprechenden Stereoisomeren wurde von R. I. Ellin und A. A. Kondritzer[1] *durch UV-Analyse* durchgeführt. Es wurde die Absorption der Syn- und Antiform und der möglichen Hydrolyseprodukte untersucht. Eine Bestimmung ist möglich auf Grund der Absorptionsmaxima der Antikonfiguration bei 292 mμ in saurer Lösung und bei 333 mμ in alkalischer Lösung. Bei diesen Wellenlängen absorbieren weder die Syn-Form noch die sauren Hydrolyseprodukte. Die Methode ist einfach und schnell und gehorcht den üblichen Absorptionsgesetzen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 200—201 (1959). Army Chem. Center, Md. (USA). Hildegard Pluskal

Zur Bestimmung von Diäthylendiamin (Piperazin) hat J. Erben[1] folgende indirekte, komplexometrische *Methode* ausgearbeitet: Etwa 0,1 g Diäthylendiamin wird in 10 ml Wasser gelöst, mit 30,0 ml 0,1 m $HgCl_2$-Lösung versetzt und in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas mäßig erwärmt. Nach dem Erkalten wird filtriert, Niederschlag und Filter werden mit Wasser gewaschen, die vereinigten Filtrate mit 30,0 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung und 5 ml Ammoniakpufferlösung nach Schwarzenbach versetzt und mit 0,05 m Magnesiumsulfat nach Verdünnung auf 300 ml unter Anwendung von Eriochromschwarz T titriert. 1 ml 0,1 m Quecksilberchloridlösung entspricht 4,856 mg Piperazin.

[1] Českoslov. Farmacie 8, 18—19 (1959) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Staatsanst. Arzneimittelkontrolle Prag. Z. Stejskal

---

5. Toxikologische Analyse

Über Erfahrungen mit der Papierchromatographie bei toxikologischen Untersuchungen berichtet J. Schmidlin-Mészáros[1]. In Abschnitten über *Schlafmittel, Pyrazolone, Alkaloide* und andere Stoffe werden die Erfahrungen zur Trennung und Identifizierung der in Frage stehenden Stoffe in Organen oder Körperflüssigkeiten bei forensischen Untersuchungen mitgeteilt. In 2 Tabellen werden die R_f-Werte mehrerer *Barbiturate* in mit wäßrigem Ammoniak gesätt. Isoamylalkohol in Ammoniakatmosphäre und von 2 bromhaltigen Schlafmitteln mitgeteilt. Die Papierchromatographie ist bei entsprechender Kritik eine wertvolle Ergänzung anderer forensischer Untersuchungsmethoden.

[1] Chimia (Aarau) **12**, 275—281 (1958). Gerichtl.-med. Inst., Univ. Zürich (Schweiz). E. Müller, Würzburg

Toxikologische Analyse nichtflüchtiger organischer Verbindungen. Mit einem dreiphasigen, halbkontinuierlichen Schnellextraktionsverfahren, wie es kürzlich von P. L. Kirk und C. L. Brown[1] beschrieben worden ist, haben W. Collom und P. L. Kirk[2] eingehende Untersuchungen angestellt mit dem Ziel, alle nichtflüchtigen organischen Verbindungen von toxikologischem Interesse in genügender Menge aus biologischem Material zu isolieren, um ihren Nachweis sicherzustellen. Die Untersuchungen erstreckten sich auf *9 Barbiturate* und *37 basische Verbindungen*,

meist *Alkaloide*. Bei den Barbituraten betrug die Ausbeute über 50%; 28 der basischen Verbindungen wurden ebenfalls zu mehr als 50% wiedergewonnen und nahezu alle Verbindungen konnten in zum Nachweis genügender Menge isoliert werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 714; vgl. diese Z. **164**, 378 (1958). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 87—94. Univ. Berkeley, Calif. (USA). K. Machner

Für die Untersuchung von Farbstoffteilchen, die häufig in der forensischen Analyse eine Rolle spielt, empfehlen F. Klug, O. Schubert und L. L. Vagnina[1], die Einwirkung der Reagentien unter dem Stereomikroskop zu beobachten. Als Reagentien werden Äthylacetat, konz. Ammoniak, konz. Salzsäure, halbkonz. Ammoniumsulfid- oder 10%ige Natriumsulfidlösung und 5%ige Silbernitratlösung in 20%iger Salpetersäure verwendet. Die Farbstoffteilchen, die etwa 1 mm² groß sein sollen, werden in verschlossenen Mikroreagensgläsern der Einwirkung der Reagenslösungen ausgesetzt. Nach einiger Zeit, z. B. nach 2 Std oder auch am nächsten Tag werden Farbänderungen und andere Vorgänge stereomikroskopisch festgestellt. Manche Pigmente (Cr_2O_3, $BaSO_4$, TiO_2, C) sind gegen diese Reagentien sehr beständig, aber bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure, konz. Salpetersäure oder 30%iger Natronlauge lassen sich mikroskopisch doch auch charakteristische Veränderungen beobachten. Organische Pigmente lösen sich in Äthylacetat und können dann spektrophotometrisch analysiert werden. — Die Untersuchungen lassen sich mit 0,01—0,1 mg Substanz durchführen.

[1] J. forensic Sci. **4**, 91—96 (1959). U. S. Army Military Police Crime Lab., Frankfurt a. M. G. Denk

Über die meist gerichtschemisch wichtige Untersuchung von Tintenschriften berichtet K. Koopmans[1]. Zunächst werden die üblichen Verfahren geschildert: Visuelle Betrachtung mit der Lupe, UV- und IR-Aufnahmen, ferner qualitative Reaktionen, wobei das Reagenströpfchen mit einer Glascapillare auf den Tintenstrich aufgegeben wird. Als Reagentien dienen u. a. Salzsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Weinsäure, Natronlauge, Ammoniak, Natriumhypochlorit, schweflige Säure, $K_4[Fe(CN)_6]$, KSCN. Auch chromatographische Untersuchungen werden angewandt, wobei die Tinte in einer organischen Flüssigkeit gelöst wird. — Anschließend wird über eigene *halbquantitative Untersuchungen* durch Lichtabsorptionsmessungen auf dem Papier, welches z. B. durch Benzylalkohol durchsichtig gemacht wird, berichtet. Es handelt sich vor allem um die Bestimmung der Mengenverhältnisse von Eisen und Sulfat. Die Schrift wird 10 min in eine $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung gelegt [1 g Kaliumhexacyanoferrat(II) + 0,75 ml konz. Schwefelsäure in 20 ml Wasser] und nach Abspülen in Wasser 1 min mit 1 ml einer Lösung von 1 ml 1 n $KMnO_4$-Lösung + 0,75 ml konz. Schwefelsäure in 10 ml Wasser behandelt, wodurch die organischen Farbstoffe oxydiert werden. Das überschüssige Permanganat wird mit Na_2SO_3-Lösung (1 g Natriumsulfit + 0,75 ml konz. Schwefelsäure in 20 ml Wasser) 30 sec reduziert. Dann wird das Papier mit Petroläther und Benzylalkohol transparent gemacht und die Lichtdurchlässigkeit gemessen. — Das Sulfat wird in Bleisulfid übergeführt. Dazu wird die Schrift zuerst mit 5%iger Überchlorsäure und 5%iger Bleiperchloratlösung behandelt, wobei $PbSO_4$ entsteht. Die organischen Farbstoffe werden wieder mit $KMnO_4$-Lösung oxydiert. Gespült wird mit einer gesätt. Bleisulfatlösung. Das überschüssige $KMnO_4$ und MnO_2 werden mit einer 10%igen Lösung von $N_2H_4 \cdot 2HCl$ 10 min reduziert. Nach dem Waschen mit 50%igem Alkohol wird mit einer Lösung, die 0,5% Na_2S und 0,5% KOH enthält, das $PbSO_4$ zu PbS umgesetzt. Nach dem Spülen und Trocknen wird dann ebenfalls die Lichtdurchlässigkeit gemessen.

[1] Chem. Weekbl. **55**, 109—114 (1959) [Holländisch]. Gerechtelijk Lab., Minist. Justitie, 's-Gravenhage (Holland). G. Denk